АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXIX

12
ВЫПУСК

ДЕКАБРЬ
1955

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Н. А. ИЗГАРЫШЕВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор **Я. И. ГЕРАСИМОВ**

Заместители главного редактора **С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ**

Отв. секретарь **Л. А. НИКОЛАЕВ**

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ОЛЕФИНАМИ. II

Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков

В предыдущей статье [1] были изложены результаты, полученные при чении кинетики алкилирования бензола пропиленом и н-бутиленами уевым методом. Но при помощи струевого метода невозможно изучить яние ряда факторов на скорость химической реакции. Ввиду этого занная реакция в настоящей работе изучалась в статических условиях рисутствии серной и фосфорной кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализатор (кислота) наносился в виде тонкого слоя (10^{-4}—10^{-5} см) на стеклян- трубочки, имеющие размеры: длина 2 см, внутренний и внешний диаметры 27 и 0,425 см соответственно, или стеклянные шарики диаметром 0,4 см. Тру- и шарики были изготовлены из простого стекла.

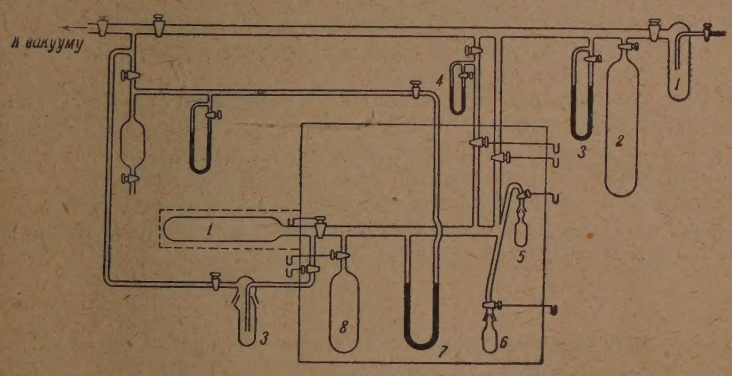


Рис. 1

щательно промытые трубочки при погружении в водный раствор кислоты адсор- ют на своей поверхности тот или иной слой раствора в зависимости от концентра- ислоты.

очное количество нанесенной кислоты определялось титрованием после много- ой промывки трубочек дестиллированной водой. Толщина слоя вычислялась, я из геометрической поверхности трубочек. Трубочки с нанесенной кислотой ались в колбу объемом 250—1000 см³, заполняя ее полностью.

олба-реактор *1* либо припаивалась к установке, либо присоединялась через (рис. 1). Перед каждым опытом реактор эвакуировался, а затем многократно вался парами воды (из колбы *5*), после чего в нем устанавливалось определенное ение паров воды (по масляному манометру *4*), соответствующее заданной кон- ации кислоты при температуре эксперимента.

после этого в течение нескольких секунд реактор заполнялся сначала бензолом бы *6*), предварительно очищенным от растворенного воздуха, затем выпускался (из колбы *2* или *3*) до требуемого давления с таким расчетом, чтобы в дифферен- ом манометре *7* ртуть в обоих коленах установилась на одном уровне.

орость реакции определялась по уменьшению давления во времени. Соответ- ющим анализом было показано, что падение давления соответствует течению ческой реакции.

ходные реагенты и продукты реакции конденсировались в ловушке *3*, после ни могли быть проанализированы.

избежание конденсации паров воды на холодных частях установки, когда ение пара превышало давление насыщенных паров при комнатной температуре,

PRINTED IN U. S. S. R.

все необходимые краны (а также колба с водой) помещались в воздушный термостат, в котором поддерживалась повышенная, по сравнению с комнатной, температура с точностью ±0,2° С. Реактор помещался либо в тот же термостат, либо обогревался отдельной печкой.

Пропилен получался разложением спирта над окисью алюминия и тщательно очищался от всех примесей до 100% содержания.

Бензол был химически чистый, свободный от тиофена.

Реакция алкилирования бензола (и ароматических углеводородов вообще) олефинами протекает довольно сложно благодаря образованию нескольких продуктов. Это обстоятельство значительно затрудняет изучение кинетики реакции. Поэтому в первой стадии исследования необходимо было изучить реакцию при таких условиях, при которых облегчались методика измерения, обобщение полученных экспериментальных данных и их теоретическая обработка. Исходя из этих соображений, опыты проводились в определенных ограниченных условиях. Так, все измерения проведены в интервале температур 75—150°С при избытке бензола. Эти условия дают возможность изучить реакцию более полно, избегая преждевременной конденсации полиалкилатов (при низкой температуре давление полиалкилатов быстро достигает насыщения). С другой стороны, слишком высокие температуры также неудобны, так как в этом случае возможно частичное улетучивание кислоты (серной), а при промывке и откачке малейшая неосторожность вызывает необратимое отравление фосфорнокислотного катализатора [1]. Недостаток бензола вызывает образование большого количества полиалкилатов, которые обладают малой упругостью паров, и поэтому конденсация происходит при малом проценте превращения исходных реагентов.

Известно, что скорость гетерогенных химических реакций может лимитироваться диффузионными процессами. Чтобы убедиться, что в исследуемой реакции диффузионные процессы не являются лимитирующими, опыты проводились с различными количествами кислоты.

Если скорость химической реакции не лимитируется диффузией, то скорость реакции должна быть пропорциональной количеству (толщине слоя) кислоты. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость константы скорости от количества кислоты при 75°С

m, г	V, мл	Исходное давление в мм рт. ст.		$k \cdot 10^{-5}$	$k_1 \cdot 10^{-5}$
		$p_{C_3H_6}$	$p_{C_6H_6}$		
Фосфорная кислота					
3,53	835	200	200	1,25	2,95
3,6	1050	200	200	1,0	2,92
7,2	835	200	200	2,14	2,48
7,1	1148	200	200	1,55	2,51
17,85	835	200	200	57,0	2,67
Серная кислота 79,3%					
0,356	226	40	200	2,29	1,59
0,62	980	50	250	1,11	1,76
0,19	980	50	500	2,2	1,81
2,16	980	50	50	3,85	1,74

Здесь и в дальнейшем применяются следующие обозначения: k — кон-
анта скорости, вычисленная из условий опыта, k_1 — константа скорости
расчете на один грамм кислоты и на один литр объема реактора, m —
личество кислоты в граммах, V — объем реактора в мл, p_{H_2O} — давление
ров воды, $p_{C_3H_6}$, $p_{C_6H_6}$ — начальное давление пропилена и бензола в мил-
метрах ртутного столба.

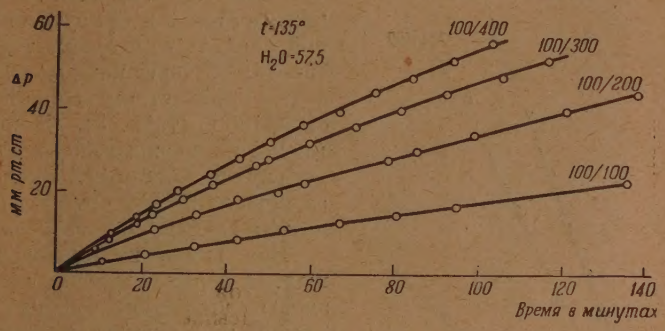


Рис. 2

Для установления порядка реакции проводились опыты при различных
ошениях количеств бензола и пропилена и при различных общих дав-
иях. Во всех случаях константа скорости вычислялась по закону
атимой бимолекулярной реакции. Полученные данные приведены в
п. 2 и 3 и на рис. 2—4.

Таблица 2

Влияние давления и температуры на скорость реакции
(в присутствии фосфорной кислоты)

°C	p_{H_2O}	m, г	V, мл	$p_{C_3H_6}$	$p_{C_6H_6}$	$p_{C_6H_6}/C_3H_6$	$k \cdot 10^5$
15	25	7,15	226	100	250	2,5	2,73
15	25	7,15	226	100	200	2	2,97
15	25	7,15	226	100	150	1,5	2,94
35	57,5	7,15	226	100	400	4	2,1
35	57,5	7,15	226	100	300	3	2,34
35	57,5	7,15	226	100	200	2	2,3
35	57,0	7,15	226	100	100	1	2,2

На рис. 2 показаны кинетические кривые при температуре 135° С и
давлении паров воды 57,5 мм рт. ст., что соответствует приблизительно
% содержанию ортофосфорной кислоты в катализаторе.
Цифры у кривых показывают отношение начального давления пропи-
к начальному давлению бензола в миллиметрах ртутного столба. На
3 на оси ординат отложено значение $\ln \frac{1 - A\alpha}{1 - \alpha}$, а на рис. 4 — значение
$\frac{}{\Delta p} = \frac{1}{p}$, где A — отношение начальных давлений пропилена и бензола,
доля превращения пропилена, p_0 — начальное давление пропилена
зола), Δp — падение давления.
Из приведенных данных видно, что константа скорости во всех случаях
ется постоянной, а на графике с полулогарифмическими координатами

дает хорошие прямые линии; следовательно, течение реакции по врем удовлетворяет уравнению обратимой бимолекулярной реакции. К эт же результату мы пришли при изучении реакции струевым методом [1]

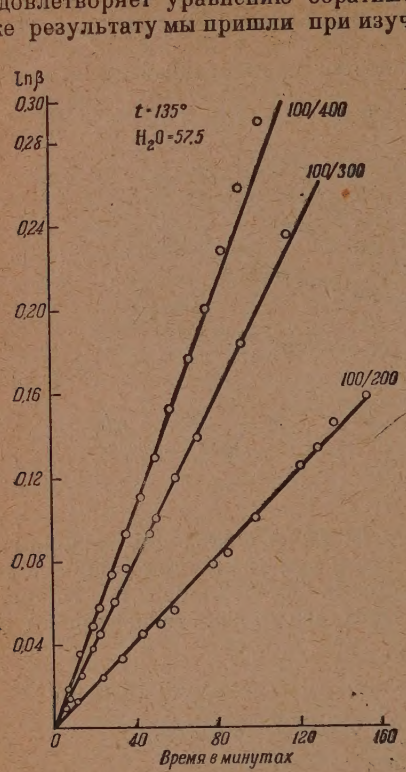


Рис. 3

Влияние температур Для выяснения влияния темпе туры на скорость реакции и для числения энергии активации про дились опыты в присутствии фосф ной кислоты в интервале температу 75—155° С через каждые 10° (табл. а в присутствии серной кисл 80—110° С (табл. 5). Концентра кислот поддерживались постоянны случае фосфорной кислоты см содержала 98,5% ортофосфорной к лоты, а серная кислота была 80%-н

Как видно из приведенных д ных, в обоих случаях эффектив энергия активации близка к ну Такой же результат был полу при изучении реакции струевым тодом.

О влиянии концентрац кислоты. В [1] указывалось теоретическую и практическую ность такого измерения. Исходя этих соображений, было изу влияние концентрации серной ки ты при температуре 110° С и фос ной кислоты при 115° С. Получен данные представлены в табл. 6 и на рис. 5. На оси ординат отлож значения логарифма константы рости, а на оси абсцисс — знач функции кислотности (H_0). При нанесении данных учтены измен функции кислотности с температурой. Данные по функции кислоти заимствованы из работы [2].

Таблица 3

Влияние давления на скорость реакции (в присутствии серной кислоты) при 75°С; $p_{H_2O}=4$; H_2SO_4 79,3%; $V=980$ мл; $m=0,455$ г

$p_{C_3H_8}$	$p_{C_4H_8}$	$p_{C_4H_8}/C_3H_8$	$k\cdot10^4$
20	100	5	5,95
30	150	5	5,12
40	200	5	5,98
50	250	5	5,4
60	300	5	5,75
50	100	21	5,64
50	200	4	5,9
50	300	5	4,83
30	240	8	5,85
30	300	10	5,43

Таблица 4

Влияние температуры на скорость реакции
(фосфорная кислота)

°C	p_{H_2O}	m, г	V, мл	$p_{C_3H_6}$	$p_{C_6H_6}$	$k \cdot 10^6$	$k_1 \cdot 10^6$
75	4	6,9	814	250	250	1,31	1,55
75	4	6,9	814	200	200	1,46	1,72
75	4	6,9	814	150	150	1,41	1,66
75	4	6,9	814	100	100	1,61	1,9
85	6,5	3,5	835	200	200	0,8	1,9
85	6,5	3,5	835	150	150	1,0	2,30
85	6,5	3,5	835	100	100	0,9	2,14
95	10,2	3,5	835	200	200	0,51	1,2
115	25	7,15	226	225	225	6,1	1,93
115	25	7,15	226	135	175	6,1	1,93
125	38	7,15	226	225	225	4,5	1,42
—	—	—	—	175	175	4,6	1,45
135	57,5	7,15	226	225	225	4,6	1,45
135	57,5	7,15	226	175	175	4,3	1,26
145	85	7,15	226	175	175	4,3	1,26
155	120	7,15	226	175	175	4,3	1,26

Таблица 5

Влияние температуры на скорость реакции: H_2SO_4 80%; $V = 226$ мл, $m = 0{,}356$ г

°C	p_{H_2O}	$p_{C_3H_6}$	$p_{C_6H_6}$	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$
80	4,8	40	200	2,8	1,78
80	4,8	40	200	2,07	1,32
90	8,3	40	200	2,14	1,36
90	8,3	40	200	1,91	1,21
100	13,9	40	200	2,5	1,59
110	22,5	40	200	2,13	1,35
110	22,5	40	200	2,03	1,29

Таблица 6

Влияние концентрации серной кислоты на скорость реакции при 110° С, $V = 226$ мл, $m = 0{,}356$ г

p_{H_2O}	% конц. кислоты	Функция кислотности H_0	$p_{C_3H_6}$	$p_{C_6H_6}$	k	k_1	lg k_1
9	85	—7,62	40	200	$3{,}23 \cdot 10^{-3}$	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$	—2,688
14,5	82,5	—7,2	40	200	$4{,}06 \cdot 10^{-4}$	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$	—3,588
22,5	80	—6,82	40	200	$1{,}73 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	—3,948
34	77,5	—6,5	40	200	$5{,}55 \cdot 10^{-5}$	$3{,}52 \cdot 10^{-5}$	—4,454
50	75	—6,16	40	200	$2{,}01 \cdot 10^{-5}$	$1{,}27 \cdot 10^{-5}$	—4,895

Как видно из приведенных данных, между логарифмом константы скорости и функцией кислотности существует линейная связь, не зависящая

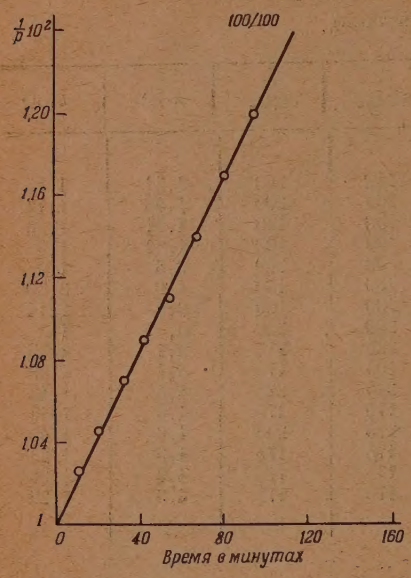


Рис. 4

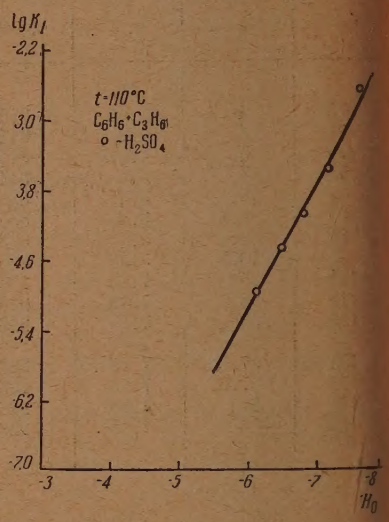


Рис. 5

Таблица 7

Зависимость скорости реакции от концентрации фосфорной кислоты, при 115° С; $V = 226$ мл, $m = 7{,}15$ г

p_{H_2O}	$p_{C_3H_6}$	$p_{C_6H_6}$	k	k_1	$\lg k$	H_0
200	100	200	~ 0	—	—	—
160	100	200	$3\cdot10^{-6}$	$9{,}47\cdot10^{-8}$	—7,024	—3,65
130	100	200	$5\cdot10^{-6}$	$1{,}58\cdot10^{-7}$	—6,802	—3,85
100	100	100	$9\cdot10^{-6}$	$2{,}84\cdot10^{-7}$	—6,547	—3,97
80	100	100	$1{,}15\cdot10^{-6}$	$3{,}63\cdot10^{-7}$	—6,44	—4,075
57	100	200	$2{,}3\cdot10^{-6}$	$7{,}27\cdot10^{-7}$	—6,138	—4,30
40	100	200	$2{,}46\cdot10^{-5}$	$7{,}77\cdot10^{-7}$	—6,11	—4,50
20	100	200	$3{,}18\cdot10^{-5}$	$1{,}07\cdot10^{-6}$	—5,998	—4,95

от рода кислоты. Эта связь выражается уравнением

$$\lg k_1 = 1{,}33H_0 - 13{,}05.$$

Полученные данные показывают, что функция кислотности действительно характеризует каталитические свойства кислот и в гетерогенных каталитических реакциях.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика алкилирования бензола пропиленом в присутствии серной и фосфорной кислот в вакуумно-статической установке, причем было устранено диффузионное торможение.

2. Показано, что при постоянной концентрации кислоты эффективная ергия активации близка к нулю.

3. Изучено влияние концентрации кислоты и показано, что существует нейная связь между логарифмом константы скорости и функцией кислотсти катализирующей среды.

Среднеазиатский политехнический институт
Ташкент

Поступила
14.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

Х. Р. Рустамов, Н. М. Чирков и Т. А. Кудрявцева, Журн. физ. химии, 29, 1945, 1955.
М. И. Винник, Кандидатская диссертация, Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1952.

О ВЛИЯНИИ ОБРАТИМОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ХАРАКТЕР ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОТ ОБОБЩЕННЫХ СИЛ

II. АНОМАЛИИ В ИЗМЕНЕНИЯХ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ, ВЫЗЫВАЕМЫЕ ПРОТЕКАНИЕМ ОБРАТИМОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

А. В. Воронов

В предыдущей статье [1] было показано, что для любого экстенсивного свойства X системы, претерпевающей обратимое превращение произвольного типа под влиянием изменения обобщенной силы y_i, справедливы следующие основные уравнения:

$$X = N\left[(1-\alpha)\overline{X}_1 + \alpha\overline{X}_2 + \nu\overline{X}_3\right], \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y_i}\right)_{N,\nu,y_j} = N\left[(1-\alpha)\left(\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \alpha\left(\frac{\partial \overline{X}_2}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \right.$$
$$\left. + \nu\left(\frac{\partial \overline{X}_3}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \Delta\overline{X}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j}\right], \tag{2}$$

которым, используя обозначение $\overline{X}_2 - \overline{X}_1 = \Delta\overline{X}$, можно придать также другую форму:

$$X = N\left[\overline{X}_1 + \alpha\Delta\overline{X} + \nu\overline{X}_3\right], \tag{3}$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y_i}\right)_{N,\nu,y_j} = N\left[\left(\frac{\partial \overline{X}_1}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \alpha\left(\frac{\partial \Delta\overline{X}}{\partial y_i}\right)_{\nu,\alpha,y_j} + \right.$$
$$\left. + \nu\left(\frac{\partial \overline{X}_3}{\partial y_i}\right)_{\alpha,\nu,y_j} + \Delta\overline{X}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial y_i}\right)_{\nu,y_j}\right]. \tag{4}$$

В этих уравнениях $\overline{X}_1$, $\overline{X}_2$ и $\overline{X}_3$ являются парциальными значениями экстенсивного свойства X, отнесенными к единице массы, соответственно, исходных веществ, продуктов превращения и побочных веществ; α указывает степень превращения исходных веществ в продукты, N изображает суммарную массу исходных веществ и продуктов, не изменяющуюся в ходе превращения; ν показывает, во сколько раз масса побочных веществ превосходит суммарную массу превращающихся веществ, т. е. N; значки y_j у частных производных указывают на то, что эти производные берутся при постоянных значениях всех обобщенных сил, кроме y_i.

Как это следует из предпосылок вывода [1] основных уравнений, применимость их ограничивается теми случаями, когда к превращению, протекающему в системе, можно применить понятие степени превращения и когда изменение обобщенной силы вызывает в системе лишь один вид превращения, хотя самый характер этого превращения здесь не имеет существенного значения.

В случае обратимой химической реакции $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$ относятся к единице массы эквивалентной смеси, соответственно, исходных веществ и продуктов реакции.

В случае фазового перехода I рода $\overline{X}_1$ относится к единице массы вещества или эвтектической, или азеотропной смеси веществ, находящихся в исходном фазовом состоянии, $\overline{X}_2$ — к тем же веществам во втором фазовом состоянии.

В обоих случаях под побочными понимаются те вещества, у которых масса, состав и фазовое состояние остаются неизменными.

ПРИМЕНИМОСТЬ ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ К РАЗЛИЧНЫМ ВИДАМ ЭКСТЕНСИВНЫХ СВОЙСТВ

Формально основные уравнения применимы к любым видам экстенсивных свойств. В связи с этим полезно обратить внимание на следующее обстоятельство. Если X является экстенсивным свойством, то любая и

ных производных типа $\frac{\partial X}{\partial y_i}$, $\frac{\partial^2 X}{\partial y_i^2}$, $\frac{\partial^2 X}{\partial y_i \partial y_j}$, $\frac{\partial^3 X}{\partial y_i^3}$ и т. д. также является м экстенсивным свойством той же системы. Отсюда следует, что ду с X, любая из этих производных может быть использована в стве первообразной функции в (1) и (2), т. е. в качестве исходного ства X. Однако такое применение основных уравнений к свойствам ма различной природы приводит к неравноценным результатам.

Чтобы убедиться в последнем, рассмотрим сначала случай, когда едованию в качестве X подвергается интегральное свойство системы, ющееся функцией ее состояния, т. е. однозначно определяемое значе- ли обобщенных сил и составом системы, в определение которого для огенных систем в необходимых случаях должно входить и указание вого состояния соответствующих компонентов. Значение каждого го свойства и, равным образом, значения соответствующих ему парци- ых величин в (3) не зависят от того, получена ли данная система ультате превращения иной системы или в результате простого смеше- нужных компонентов в соответствующих пропорциях. Эти значения висят также и от способности системы к превращению под влия- изменения обобщенных сил или иных факторов.

ассмотрим теперь производную того же свойства $\partial X / \partial y_i$, которая е является экстенсивным свойством системы и которую в отличие назовем дифференциальным свойством первого порядка. Как это то из (4), величина этого свойства в общем случае уже не является значной функцией состояния. Действительно, (4) содержит член $\frac{\partial \alpha}{y_i}$, который у системы, способной к превращению, обычно отличен уля и который обращается в нуль у системы, лишенной такой спо- сти, например, путем удаления катализатора из системы, подвер- ейся химическому превращению. К аналогичным выводам легко но было бы придти при рассмотрении дифференциальных свойств высоких порядков, типа $\frac{\partial^2 X}{\partial y_i^2}$, $\frac{\partial^2 X}{\partial y_i \partial y_j}$, $\frac{\partial^3 X}{\partial y_i^3}$ и т. д., которые в данной е не подвергаются подробному исследованию.

аким образом, хотя все эти дифференциальные свойства являются нсивными и потому формально могут быть введены взамен пер- разной функции X в (3), однако в силу зависимости этих ств от способности системы к превращению такая подстановка при- бы к тому, что и парциальные величины $\bar{X}_1$, $\bar{X}_2$ и $\bar{X}_3$ оказались десь зависимыми от способности системы к превращению. Но (3) не никаких указаний о характере этой последней зависимости, и потому бное использование (3) является нецелесообразным.

зложенные соображения показывают, что применение (3) и (4) может одить к плодотворным результатам лишь в тех случаях, когда в тве X в этих уравнениях фигурируют экстенсивные свойства интег- ного типа, являющиеся функциями состояния, и когда, следовательно, зводные $\partial X / \partial y_i$ изображают дифференциальные свойства первого дка.

ЕКОТОРЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ СЛЕДСТВИЯ ИЗ ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ

и рамки данной статьи, ни наши сведения о величинах, входящих в (4), не позволяют рассмотреть все следствия, вытекающие из этих нений, в сколько-нибудь полном виде.

десь полезно обратить внимание прежде всего на то обстоятельство, анные уравнения, являясь формально математическими следствиями енения теоремы Эйлера к однородным функциям, связаны с термо- микой лишь постольку, поскольку из последней вытекает возмож- существования экстенсивных свойств и обратимых превращений. Впро-

чем, очевидно также, что эти уравнения применимы и к псевдоравновесны процессам в тех случаях, когда ложное равновесие не нарушается в и следуемом интервале изменения обобщенных сил.

Интересно далее, что внешняя форма основных уравнений не завис от характера превращения и является совершенно одинаковой для физ ческих и химических превращений любого рода, протекающих в гомоге ных, гетерогенных, идеальных и неидеальных системах. Этот результ является дальнейшим обобщением уже упоминавшихся нами ранее [1] выв дов В. К. Семенченко, который впервые обратил внимание на сходст выведенных им аналогичных уравнений для идеальной изомеризующей системы с соответствующими уравнениями для критических явлений фазовых переходов II рода [2, 3].

Было бы, однако, преждевременным сделать на основании этого схо ства уравнений заключение о тождестве аномалий в изменениях свойст вызываемых превращениями различного рода в различных система Дело в том, что (4) является уравнением в частных производных, данны в неявной форме. Явная же форма этих производных, изображающ зависимость их от обобщенной силы, может быть существенно различн при превращениях различного рода.

Несомненно, наиболее интересным является вопрос о значении допо нительного члена $\Delta\overline{X}\frac{\partial\alpha}{\partial y_i}$ в (4), ибо, как это было показано, именно эт член отражает влияние превращения на величину дифференциально свойства системы $\partial X/\partial y_i$, и, поскольку это свойство является производн от интегрального свойства системы X, он вместе с тем определяет аномалии, которые приобретает функция $X = F(y_i)$ в этой системе в р зультате протекающего в ней превращения. В связи с этим полезно р смотреть следующие вопросы.

О знаке дополнительного члена и о направлении е влияния на свойства системы. Здесь следует различать д случая. В простейшем случае, когда исследуемое свойство $X = X_i$ я ляется переменной, сопряженной с силой y_i, в соответствии с принци ле-Шателье—Брауна знак $\partial\alpha/\partial y_i$ совпадает со знаком $\Delta\overline{X}_i$, откуда д дополнительного члена вытекает соотношение:

$$\Delta\overline{X}_i\frac{\partial\alpha}{\partial y_i} \geqslant 0, \qquad ($$

причем знак равенства здесь предусмотрен для возможного случая, ког $\Delta\overline{X}_i = 0$ и, следовательно, также $\partial\alpha/\partial y_i = 0$.

Необходимо при этом иметь в виду, что в термодинамических вы дах, приводящих к (5), давление p, в отличие от прочих обобщенных с рассматривается как отрицательная сила, т. е. $p = -y_i$. Поэтому вве ние в (5) давления p и сопряженного с ним объема системы V привод к соотношению:

$$\Delta\overline{V}\frac{\partial\alpha}{\partial p} \leqslant 0.$$

Однако в случае V и p не только дополнительный член, но и сум прочих членов в (4) выражается отрицательным числом. Между тем д всех прочих сопряженных величин эта сумма является положительн

Поэтому для любых сопряженных X_i и y_i справедливо следую общее заключение:

Абсолютная величина дифференциального свойства $|\partial X_i/\partial y_i|$ в п вращающейся системе имеет большее значение, нежели в системе т же состава, не претерпевающей превращения.

Более сложным является случай, когда $X = X_n$ не является перем

ной, сопряженной с y_i. Здесь, вообще говоря, можно написать

$$\Delta \overline{X}_n \frac{\partial \alpha}{\partial y_i} \gtrless 0, \tag{7}$$

так как знак $\partial \alpha / \partial y_i$ в общем случае не связан со знаком $\Delta \overline{X}_n$.

Впрочем, в отдельных случаях, когда несопряженная переменная находится в определенной связи с некоторой сопряженной, задача и здесь может получить однозначное решение. Так, например, хотя энтальпия системы H не является переменной, сопряженной с температурой T, однако здесь справедливо сходное с (5) соотношение:

$$\Delta \overline{H} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \geqslant 0, \tag{8}$$

так как при изотермических превращениях $\Delta \overline{S} = \Delta \overline{H} / T$, откуда следует совпадение знаков $\Delta \overline{S}$ и $\Delta \overline{H}$, а энтропия S как-раз и является переменной, сопряженной с T.

Справедливость (8) позволяет распространить заключение, высказанное в связи с (5) и (6), на дифференциальное свойство $\partial H / \partial T = C_p$ и утверждать, следовательно, что полная теплоемкость системы при протекании в ней обратимого превращения всегда возрастает.

О зависимости величины дополнительного члена от обобщенной силы. Вопрос этот тесно связан с определением относительного веса дополнительного члена в (4) и, следовательно, с определением размера того влияния, которое оказывает обратимое превращение на величину дифференциального свойства системы. Для получения полного ответа на него необходимо детальное выяснение зависимости от обобщенной силы y_i множителей $\Delta \overline{X}$ и $\partial \alpha / \partial y_i$, образующих дополнительный член, и здесь придется ограничиться лишь отдельными общими замечаниями по этому вопросу.

Наибольший интерес представляют изменения производной $\partial \alpha / \partial y_i$, характеризующей темп смещения равновесия при изменении обобщенной силы y_i, так как эти изменения часто решающим образом определяют характер изменения дифференциальных свойств системы.

Как это вытекает из имеющихся данных по термодинамике превращений, повидимому, во всех случаях при наличии смещения равновесия под влиянием изменения данной силы y_i производная $\partial \alpha / \partial y_i$ изменяется таким образом, что при некотором значении силы $y_i = y_{i,э}$ она проходит через экстремум или даже претерпевает разрыв, обращаясь в $+\infty$ или в $-\infty$. Точка, отвечающая этому экстремуму или разрыву производной, очевидно, является точкой наибольшего смещения равновесия.

Существование такой точки при превращениях любого рода само по себе является интересным фактом, и, вместе с тем, оно приводит к интересным результатам по рассматриваемому здесь вопросу.

В том случае, когда при $y_i = y_{i,э}$, $\Delta \overline{X} \neq 0$, а $\partial \alpha / \partial y_i$ обращается в $\pm \infty$, такой же разрыв, хотя, может быть, и иного знака, будет наблюдаться и у дополнительного члена в (4) и у самого дифференциального свойства $\partial X / \partial y_i$ при том же самом значении силы $y_{i,э}$. Подобный случай встречается при фазовых переходах I рода, а также при некоторых гетерогенных химических реакциях, протекающих по типу этих фазовых переходов (диссоциация карбонатов и других твердых соединений). Здесь точка наибольшего смещения равновесия, отвечающая обращению в бесконечность $\partial \alpha / \partial y_i$, обычно называется точкой перехода, так как практически все превращение совершается в этой точке. В той же точке претерпевают разрыв дифференциальные свойства системы.

Более сложная картина наблюдается при тех превращениях, при которых $\partial \alpha / \partial y_i$ при $y_i = y_{i,э}$ проходит через экстремум конечной величины.

Правда, и здесь при $\Delta\overline{X} \neq 0$ наличие указанного экстремума у $\partial\alpha / \partial y$ в большинстве случаев приводит к появлению экстремума у дифференциального свойства $\partial X / \partial y_i$ при некотором значении обобщенной силы $y_i = y_{i,\text{к}}$. Однако $y_{i,\text{к}}$, которую В. К. Семенченко предложил именовать критической точкой превращения ([2,3]), в общем случае не совпадает с точкой наибольшего смещения равновесия $y_{i,\text{э}}$, так как в уравнении (4), определяющем функцию $\partial X / \partial y_i$, не только производная $\partial\alpha / \partial y_i$ но и прочие величины являются функциями обобщенной силы y_i. Более того, характер этих прочих функций в (4) изменяется при введении в это уравнение в качестве X различных видов интегральных свойств: H, S, V и т. д., хотя при этом и не изменяется характер функции $\partial\alpha / \partial y_i = f(y_i)$ в том же уравнении. Поэтому в одной и той же превращающейся системе экстремумы различных видов дифференциальных свойств — $\frac{\partial H}{\partial y_i}$, $\frac{\partial S}{\partial y_i}$, $\frac{\partial V}{\partial y_i}$ и т. д. — в общем случае должны наблюдаться при различных не совпадающих друг с другом значениях $y_{i,\text{к}}$, которые не совпадают, понятно и с $y_{i,\text{э}}$. Для некоторых свойств эти экстремумы вообще могут отсутствовать (когда $\Delta\overline{X} = 0$), несмотря на наличие экстремума у $\partial\alpha / \partial y_i$; иногда они смещаются на самую границу равновесия, заменяясь при этом разрывом функции $\partial X / \partial y_i$ на указанной границе *.

Необходимо, однако, отметить, что наряду со случаями больших различий между значениями $y_{i,\text{к}}$ и $y_{i,\text{э}}$ наблюдаются и такие случаи, когда эти значения практически совпадают. Примеры того и другого рода можно встретить среди систем, подвергающихся обратимому химическому превращению.

Например, у большинства гомогенных и гетерогенных химических реакций температура наибольшего смещения равновесия $T_\text{э}$, отвечающая экстремуму $\partial\alpha / \partial T$, мало отличается от критической температуры $T_\text{к}$, отвечающей максимуму $\partial H / \partial T$. Это объясняется тем, что здесь дополнительный член $\Delta\overline{H}(\partial\alpha / \partial T)$ в своем максимуме обычно во много раз превосходит сумму прочих членов в (4), а максимум этого члена, ввиду малой зависимости $\Delta\overline{H}$ от температуры, практически совпадает с экстремумом $\partial\alpha / \partial T$.

Путем анализа термодинамических уравнений химического равновесия можно показать, что для гомогенной химической реакции

$$n_1\text{A}_1 + n_2\text{A}_2 + \ldots + n_j\text{A}_j + \ldots + n_\nu\text{A}_\nu = m_1\text{B}_1 + \\ + m_2\text{B}_2 + \ldots + m_i\text{B}_i + \ldots + m_\mu\text{B}_\mu \qquad (1$$

при температуре наибольшего смещения равновесия $T_\text{э}$ для степени химического превращения $\alpha_\text{э}$ справедливо уравнение:

$$\alpha_\text{э} = \frac{1}{3(n-1)}\left\{n - 2 + \sqrt{(n-1^2) + n\left[1 + 3\Delta n\left(\frac{\partial T}{\partial \ln K}\right)_p^2\left(\frac{\partial^2 \ln K}{\partial T^2}\right)_p\right]}\right\}, \qquad (1$$

где $n = \sum_{i=1}^{\mu} m_i \Big/ \sum_{j=1}^{\nu} n_j$, $\Delta n = \sum_{i=1}^{\mu} m_i - \sum_{j=1}^{\nu} n_j$, K — константа химического равновесия, выраженная через мольные доли реагирующих веществ таким образом, что K растет с ростом степени превращения.

Подстановка (10), справедливого для эквивалентной смеси реагирующих веществ в легко составляемое для этого случая уравнение, связывающее константу равновесия K со степенью превращения α, позволяет определить $T_\text{э}$, если известна с дост

* Наличие отдельных случаев такого рода, повидимому, и привело В. К. Семенченко [2, 3] к ошибочному в общем случае предположению о хемокритических явлениях на границах химического равновесия.

очной точностью зависимость K от температуры, что в настоящее время имеет место для многих химических реакций.

Например, применив (10) к реакции $N_2O_{4\,газ} \rightleftarrows 2NO_2$ и использовав найденную оленштейном и Боесом [4] зависимость K от температуры для этой реакции, можно вычислить $T_э$ и другие величины, относящиеся к $T_э$, для указанной реакции. Для общего давления $p = 1$ атм получаются следующие результаты:

$$t_э = 58{,}0°\,C; \quad K_э = 1{,}447; \quad \alpha_э = 0{,}5155; \quad [\partial\alpha / \partial T]_{T \to T_э} = 0{,}01174 \text{ град.}^{-1};$$

$$\Delta H_э = 13\,520 \text{ кал}; \quad \Delta H_э (\partial\alpha / \partial T) = 158{,}7 \text{ кал/град·моль}.$$

Мак-Коллум [5], экспериментально определяя полную теплоемкость газообразной N_2O_4 при различных температурах, получил максимальное значение этой величины $C_p = (\partial H / \partial T)_p = 179$ кал / град·моль при 63,3° С при общем постоянном давлении $p = 1$ атм. Таким образом, здесь найденная опытным путем $t_к = 63{,}3°$ С практически совпадает с теоретически вычисленной $t_э = 58{,}0°$ С, в особенности, учитывая неизбежные ошибки опыта как при определениях C_p, так и при определениях K. Такое совпадение является понятным в свете ранее изложенных соображений, так как вблизи максимума полной теплоемкости C_p значение дополнительного члена (158,7) составляет бо́льшую долю этой полной теплоемкости (179).

Ларсоном и Должем [6,7] даны уравнения, выражающие зависимость K от температуры для реакции $NH_3 \rightleftarrows {}^1/_2 N_2 + {}^3/_2 H_2$ при высоких давлениях, когда реагирующая смесь газов далека от идеального состояния. Использование указанных уравнений в сочетании с (10) дает возможность вычислить координаты точек наибольшего смещения равновесия реакции при различных давлениях. Результаты такого вычисления для эквивалентной смеси N_2 с H_2 даны в прилагаемой таблице:

p, атм	$t_э$, °С	$\alpha_э \cdot 10^2$, %	$\frac{\partial\alpha}{\partial T} \cdot 10^2$, %/град.	$\Delta H_э$, кал	$\Delta H_э \frac{\partial\alpha}{\partial T}$, кал/град·моль
1000	600,7	52,46	0,2764	—	—
100	351,4	46,07	0,2903	—	—
10	231,0	47,83	0,4299	—	—
1	155,2	49,42	0,5973	11 665	69,68
0,1	94,2	50,44	0,7978	11 380	90,79
0,001	10,2	51,90	1,3027	10 965	142,84

Для придания большей наглядности в таблицу включены величины, относящиеся к давлениям ниже 10 атм, при которых реагирующая смесь с достаточным приближением может рассматриваться как идеальная газовая смесь. Для вычисления этих величин использована зависимость константы равновесия от температуры и давления, выражаемая уравнением Вант-Гоффа:

$$\lg K = -\frac{2051{,}7}{T} + 3{,}0523 \lg T - 0{,}0003814\,T - 3{,}4578 - \lg p, \tag{11}$$

в котором значения коэффициентов определены при помощи стандартных $\Delta H°$ и $S°$, приведенных в сводке В. В. Коробова и А. В. Фроста [8], и линейных уравнений, изображающих зависимость теплоемкостей от температуры, приведенных в сводке Фукса и Ринна [9].

Величины, представленные в таблице, показывают, что экстремумы $\partial\alpha / \partial T$ наблюдаются у реакции $NH_3 \rightleftarrows {}^1/_2 N_2 + {}^3/_2 H_2$ при любых давлениях и, в частности, в области, далекой от идеального состояния. Интересным является тот факт, что с повышением давления эти экстремумы смещаются в область более высоких температур, а само значение $\partial\alpha / \partial T$ в экстремуме при этом падает, что приводит также к уменьшению величины дополнительного члена $\Delta H_э (\partial\alpha / \partial T)$. Последнее обстоятельство позволяет сделать вывод, что различие между $T_к$ и $T_э$ реагирующей системы усиливается при повышении общего давления.

Типичный пример большого различия между значениями $y_{i,э}$ и $y_{i,к}$ встречается у газовых химических реакций, протекающих с изменением общего объема системы ($\Delta\bar{V} \neq 0$), у которых экстремумы дифференциального свойства $\partial V / \partial p$ наблюдаются при критических давлениях $p_к^*$, по

величине сильно отличающихся от давлений максимального смещени равновесия $p_э$, отвечающих экстремумам $\partial\alpha/\partial p$. Здесь во многих случая несмотря на наличие экстремумов у $\partial\alpha/\partial p$, экстремумы у $\partial V/\partial p$ в мате матическом смысле этого термина вообще отсутствуют, заменяясь раз рывами указанной производной при $p_к = 0$. Эти явления объясняютс относительно малыми значениями соответствующего дополнительного член $\Delta\overline{V}(\partial\alpha/\partial p)$ в (4) в его экстремуме (который здесь не всегда и наблю дается), а также очень сильной зависимостью $\Delta\overline{X} = \Delta\overline{V}$ и прочих члено (4) от давления.

Путем анализа уравнений термодинамики химического равновес можно показать, что для идеальных газовых реакций произвольно типа, протекающих по уравнению (9), экстремумы $\partial\alpha/\partial p$ возникают пр значениях степени превращения $\alpha_э$, определяемых уравнением

$$\alpha_э = \frac{2n-1}{3(n-1)}, \qquad (1$$

где попрежнему $n = \sum_{i=1}^{\mu} m_i / \sum_{j=1}^{\nu} n_j$.

В то же время экстремумы дополнительного члена возникают пр иных значениях степени превращения:

$$\alpha_д = \frac{n-2+\sqrt{(n-1)^2+7n}}{3(n-1)}. \qquad (1$$

И, наконец, экстремумы соответствующего дифференциального свойст $\partial V/\partial p$ возникают здесь лишь при значениях степени превращения:

$$\alpha_к = \frac{5n-1\pm\sqrt{(n-1)^2-8n}}{6(n-1)}. \qquad (1$$

Уже простое сопоставление (12) [illegible] 4) показывает, что $\partial\alpha/\partial p$ $\partial V/\partial p$ приобретают экстремальные зна[illegible] при различных значениях ст пени превращения и, следовательно, [illegible] различных давлениях $p_э$ и p малой [illegible]

Еще более интересными оказываются [illegible] результаты более детального ан лиза (12), (13) и (14).

Анализ (12) показывает, что э[illegible] экстремумы производной $\partial\alpha/\partial p$ возн кают лишь у тех газовых реакций, у которых $n \geqslant 2$ или $n \leqslant {}^1/_2$, т как при $2 > n > {}^1/_2$ уравнение (12) приводит к физически немыслимо значению $\alpha_э > 1$. В последнем случае вместо экстремума наблюдает разрыв функции $\partial\alpha/\partial p$ при $p_к = 0$, т. е. на границе химического равн весия.

Анализ (13) с учетом аналогичных соображений показывает, ч возникают у газовы экстремумы дополнительного члена $\Delta V(\partial\alpha/\partial p)$ в[illegible] реакций, обладающих значениями $n \geqslant 3$ и $n \leqslant {}^1/_3$.

Наконец, анализ (14) приводит к поразительному заключению, ч критические явления, сопровождающиеся прохождением через экстрему дифференциального свойства $\partial V/\partial p$ при некоторых значениях $p = p$ могут наблюдаться лишь у тех газовых реакций, у которых $n \geqslant 5$ $+\sqrt{24} \approx 9{,}899$ или $n \leqslant 5-\sqrt{24} \approx 0{,}101$, т. е. у реакций, сопровождаю щихся столь сильным изменением общего числа молекул и, соответствен общего объема системы, какие, повидимому, никогда не наблюдались у известных обратимых газовых реакций. Правда, у всех газовых реакц $\partial V/\partial p$ претерпевает разрыв, обращаясь в $-\infty$, при $p_к = 0$, т. е. границе химического равновесия. Однако едва ли уместно говорить т о критической точке химической реакции и вообще связывать данн

ние с химическим процессом, так как такой же разрыв производной ∂p при $p = 0$ наблюдается и у газовых систем, не подвергающихся ческим изменениям.

Наличие двух знаков перед радикалом в (14) показывает, что при юдении условий применимости данного уравнения должны наблюдать-ва экстремума у $\partial V / \partial p$ при двух различных критических давлениях $p''_к$, хотя здесь же, в соответствии с (12), имеется лишь один экстре-у $\partial \alpha / \partial p$, отвечающий давлению наибольшего смещения равновесия $p_в$. ее детальное исследование вопроса показывает, что один из экстре-ов $\partial V / \partial p$ является максимумом (знак плюс перед радикалом в (14), ой — минимумом (знак минус). В соответствии с этим интегральная кция $V = F(p)$, определяемая уравнением типа (1), должна обладать ия точками перегиба при тех же критических давлениях $p'_к$ и $p''_к$. Кривые подобного типа с двумя точками перегиба экспериментально ружены при исследованиях реальных газов в виде изотерм $V = F(p)$ газов при температурах, близких к критической температуре испаре-Это обстоятельство позволяет отнестись с известным доверием к екращающимся попыткам построения теории состояния реальных в на базе предположения об ассоциации молекул этих газов вблизи ической точки [10,11]. Как это следует из (14), при построении й теории необходимо считаться с далеко идущей ассоциацией моле-приводящей к образованию комплексов из 10 и большего числа екул.

Все изложенные соображения показывают, что существование особых ктерных точек превращения — точек наибольшего смещения равнове-— приводит во многих случаях к появлению экстремумов, иногда ходящих в разрыв, на кривых, изображающих зависимость дифференциальных свойств системы от обобщенной силы, т. е. к появлению тических точек, согласно обобщенной теории В. К. Семенченко. Однакритические точки, являясь экспериментальным критерием протекания вращения, менее характерны для последнего, нежели точки наибольо смещения равновесия, так как первые часто не совпадают со вто-и, а в некоторых случаях могут и вообще отсутствовать, несмотря наличие вторых.

В заключение отметим, что наличие побочных веществ в превращаюся системе в принципе не устраняет аномалий в изменениях свойств системы, формально обусловленных наличием дополнительного члена), который и в этом случае отражает влияние превращения на вели-дифференциальных свойств системы. Однако появление в этом случае) нового члена $\nu(\partial \overline{X}_3 / \partial y_i)$, величина которого в первом приближе-пропорциональна массе побочных веществ, приводит к увеличению олютного значения суммы тех членов указанного уравнения, которые вязаны непосредственно с превращением. Это обстоятельство приво-к относительному снижению веса дополнительного члена в (2) и, овательно, к относительному уменьшению аномалий в изменениях ств, вызываемых превращением. Такое «сглаживание» аномалий весьма но проявляется при наличии большой массы побочных веществ, на-мер, растворителя. Помимо этого, необходимо считаться еще с изме-ями парциальных величин и со смещением равновесия превращения, рые часто происходят при введении побочных веществ.

ВЫВОДЫ

. Путем анализа основных уравнений, выведенных в предыдущей те автора [1], установлены виды экстенсивных свойств, к которым есообразно применять эти уравнения, и основные особенности в изме-

нениях этих свойств в системах, подвергающихся обратимому превращ нию под влиянием изменения обобщенной силы.

2. Показано, что протекание обратимого превращения в системе пр водит к появлению особого дополнительного члена в уравнениях, оп деляющих значения дифференциальных свойств этой системы.

3. Проанализирован вопрос о знаке указанного члена, определяющ направление изменения величины дифференциального свойства в превр щающейся системе.

4. Рассмотрен вопрос об изменениях дополнительного члена при и менении обобщенной силы. Показано, что существование особых точ обратимых превращений — точек максимального смещения равновесия приводит во многих случаях к появлению экстремумов и разрывов к в изменениях дополнительного члена, так и в изменениях дифференциал ных свойств.

5. Установлено наличие связи между точками максимального смещ ния равновесия и критическими точками превращения по В. К. Семе ченко. Показано, что в общем случае последние менее характерны д превращения, нежели первые.

6. Приведены примеры из области обратимых химических превращ ний, поясняющие вышеизложенные соображения.

7. Высказаны общие соображения о влиянии побочных веществ изменения свойств превращающейся системы.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 17. VII. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Воронов, Журн. физ. химии, 29, 1771, 1955.
2. В. К. Семенченко, ДАН, 74, 335, 1950.
3. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952
4. M. Bodenstein, Zs. phys. Chem., 100, 68, 1922.
5. E. D. McCollum, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 28, 1927.
6. A. T. Larson, R. L. Dodge, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 2918, 1923.
7. A. T. Larson, Journ. Amer. Chem. Soc., 46, 367, 1924.
8. В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соед нений. Моск. отд. ВХО им. Д. И. Менделеева 1950.
9. O. Fuchs, K. Rinn, Angew. Chem., 50, 708, 1937.
10. J. Duclaux, Bull. Soc. chim. Belges, 62, 34, 1953.
11. H. W. Woolley, Journ. Chem. Phys., 21, 236, 1953.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ

II. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РАСПАДА ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ АЛЛЕНА

А. Д. Степухович и Л. В. Деревенских

данной работе показано влияние добавок простейшего диенового одорода — пропадиена или аллена на термический распад пропана и ов при низких давлениях. Аллен при крекинге алканов может возь в результате термического разложения таких продуктов крекинга, зобутилен или пропилен [1 , 2]. :

$$(CH_3)_2C = CH_2 \rightleftarrows CH_4 + CH_2 = C = CH_2, \quad (1)$$

$$CH_3CH = CH_2 \rightleftarrows H_2 + CH_2 = C = CH_2. \quad (2)$$

$$\dot{R} + M_{непр} \rightleftarrows \dot{R}_3,$$

вательно, начиная с крекинга пропана, возможно появление в продук- аспада незначительных количеств аллена, и потому естественно ление изучить вопрос о влиянии молекул аллена на кинетику крекинга ла в упрощенных условиях. Кроме того, изучение влияния аллена пад алканов представляет и теоретический интерес в связи с провер- бсужденного ранее механизма торможения крекинга добавками изо- ена и пропилена [3]. В термическом отношении молекула аллена виях крекинга должна быть несколько более устойчива, чем, напри- олекулы изобутилена и пропилена, так как расстояние между ато- углерода в аллене несколько сокращено по сравнению с таковыми лене (1,33 Å вместо 1,35). С другой стороны, наличие двойных свя- молекуле аллена должно обуславливать способность к реакциям единения атомов (H, Br и др.), как это наблюдается в случае олефинов нов. В частности, в результате присоединения атомов водорода, няющих в реакциях крекинга роль активных передатчиков цепей екулам аллена, могут возникать менее активные аллил-радикалы:

$$H + CH_2 = C = CH_2 \rightleftarrows \dot{C}H_2 - CH = CH_2, \quad (3)$$

ые хуже развивают цепи, но легче рекомбинируются в объеме или ываются стенкой. Но в таком случае добавки аллена должны тор- скорость распада, по крайней мере, тех углеводородов, крекинг их осуществляется через H-атомы. При этом степень торможения, о, зависит как от положения равновесия реакции (3), от того, в какой мере атомы H выступают как центры, развивающие Заметим, что если присоединение H происходит по правилу В. В. Мар- кова, то и в этом случае с нарушением линейности в расположении С в молекуле образуется менее активный радикал $CH_3\dot{C} = CH_2$, й путем изомеризации переходит в аллил. Взаимодействие атомов CH_3) с алленом с отрывом атома H от аллена по реакции замещения

$$\dot{R}(H, CH_3) + CH_2 = C = CH_2 \rightleftarrows RH + \dot{C}H = C = CH_2$$

ероятно, так как C—H связь в метиленовых группах аллена упроч- и $\dot{R}$, несмотря на свою активность, не сможет с успехом прореаги- с молекулой. Таким образом, в случае тормозящего действия аллена,

последнее можно с большей вероятностью рассматривать как следств образования аллил-, но не алленил-радикалов. Меньшая реакционн способность сложного радикала относительно дальнейшего развития ц пей находит свое выражение, по нашему мнению, не столько в более выс ком значении энергии активации при переходе к более сложным радикала сколько в низких значениях стерических факторов бимолекулярных реа ций развития цепей [4]. Правда, в том случае когда развитие цепи связа с распадом сложного радикала, то различие в энергиях активации мож иметь существенное значение. Наконец, возможен механизм торможени который недавно предположили В. А. Полторак и В. В. Воеводский [5 блокировка активных центров поверхности ингибитором, при гетероге ном зарождении радикалов [6, 7], вследствие преимущественной адсорбц молекул ингибитора (NO в работе [5]), по сравнению с молекулами углев дорода. Можно ожидать резкого тормозящего действия аллена на креки в случае его лучшей адсорбируемости на стенках, чем у молекул алкано Известно, что молекулу NO, в отличие от других молекул, можно рассма ривать как замаскированный радикал (нечетное число электронов) и квазирадикал, и ее отношение к поверхности может в химическом отношен отличаться от отношения валентнонасыщенных молекул. С этой точки зр ния, механизм взаимоотношений NO со стенкой может несколько отличат ся от взаимоотношений со стенкой олефинов. Поэтому поведение алле по отношению к поверхности можно сопоставлять с поведением NO с и вестной оговоркой, если допустить, что в условиях крекинга молеку аллена может существовать в бирадикальной форме, при раскрытии связи, как это имеет место, например, при полимеризации. Сам по се аллен способен полимеризоваться, как это впервые обнаружил С. В. Л бедев [8], что следует иметь в виду при работе с ним.

Пиролиз аллена изучался в некоторых работах [9, 10], из которых сл дует, что для полимеризации аллена наиболее благоприятна температу 500° С. При более высоких температурах между 500—600° С, наряду с жи ким полимеризатом, образуются и газы, состоящие из H_2, CH_4, C_2H C_2H_4 и небольшого количества ацетиленов. Образование угля и смол происходит при температурах выше 600° С. Аллен синтезировался чер 2,3-дибромпропен [11] действием на последний цинковой пыли в эфи ном растворе (метод С. В. Лебедева):

$$CH_2BrCBr = CH_2 + Zn\ (эфир) \rightarrow CH_2 = C = CH_2 + ZnBr_2.$$

Нами было замечено, что в очень разбавленных растворах реакция идет. 2,3-Дибромпропен получался путем отщепления HBr от трибромги рина глицерина при помощи твердого KOH по реакции

$$CH_2BrCHBrCH_2Br + KOH \rightarrow CH_2BrCBr = CH_2 + KBr + H_2O.$$

Пропан и бутаны синтезировались обычным путем. Опыты по изучению влиян аллена на крекинг пропана и бутанов производились статическим методом в установ высокого вакуума. Методика работы описана в нашей работе [12].

Перед каждым опытом готовилась смесь аллена и углеводорода в нужных отн шениях, и, таким образом, аллен вводился в реактор с углеводородом одновремен Кроме того, были поставлены опыты по распаду чистого аллена, позволявшие суди о поведении самого аллена в условиях опытов.

Результаты опытов по распаду пропана и бутанов в присутствии алле представлены в табл. 1, 2, 3. Процент распада углеводорода в присутстви аллена вычислялся путем отнесения прироста давления к начальному да лению углеводорода в смеси. Данные в табл. 1, 2, 3 приводят к заключени что добавки аллена тормозят распад пропана и изобутана, но не тормоз крекинга бутана. Различное действие аллена на эти углеводороды мож объяснить тем, что крекинг пропана и изобутана происходит с участие

Таблица 1

Распад пропана с добавками аллена

мм ана	p, мм аллена	Процент распада за (минуты): 0,5	1	2	3	4	5
			560°				
,09	—	0,6	1,3	2,1	2,3	3,1	3,3
,34	0,06	0,7	1,1	1,4	1,8	2,4	2,8
,20	0,20	0,5	1,0	1,6	1,8	2,4	2,8
,10	0,51	0,4	0,6	0,8	1,6	2,0	2,2
,58	0,95	0,2	0,4	0,7	1,9	2,0	2,6
—	9,77	—0,4	—0,8	—1,6	—2,3	—2,8	—3,4
			590°				
),17	—	1,5	2,6	4,3	5,7	7,1	8,7
),09	0,19	1,4	2,9	4,1	5,2	6,8	7,8
),12	0,45	1,2	2,6	3,4	5,1	6,3	7,3
),23	0,62	1,0	2,4	3,6	5,3	6,1	7,2
),33	0,95	0,7	1,2	2,8	4,3	5,1	6,4
—	2,22	—0,9	—1,8	—	—	—	—
—	9,08	—0,4	—0,9	—	—	—	—

Таблица 2

Распад бутана в присутствии добавок аллена при 550°

мм ана	p, мм аллена	Процент распада за (минуты): 0,5	1	2	3	4	5
),09	—	0,8	1,6	2,3	3,1	4,4	5,0
),00	0,043	0,9	1,7	2,5	3,2	4,0	4,9
,93	0,10	0,7	1,6	2,4	3,2	4,1	4,7
),96	0,18	0,8	1,7	2,9	3,6	4,4	5,3
),14	0,26	0,7	1,3	2,1	3,3	4,1	5,0
),96	0,54	0,7	1,5	2,3	3,1	4,0	4,9
),14	0,59	0,6	1,2	2,1	3,0	3,7	4,5
),14	1,08	0,6	1,2	2,1	2,6	3,5	4,1
—	2,53	—2	—	—	—	—	—

Таблица 3

Распад изобутана в присутствии добавок аллена при 550°

мм тана	p, мм аллена	Процент распада за (минуты): 0,5	1	2	3	4	5
),09	—	0,8	1,6	2,3	3,1	4,0	4,8
),09	—	0,8	1,6	2,2	3,0	3,9	4,8
),25	0,11	0,6	1,5	2,0	3,0	3,2	3,9
),00	0,27	0,5	1,5	1,9	2,7	2,8	3,5
),10	0,25	0,4	1,2	2,0	2,2	2,8	3,6
),19	0,68	0,4	1,1	1,7	2,3	3,1	4,0
—	10,32	—0,8	—2,2	—3,1	—3,7	—3,6	—4,5
—	5,99	—0,2	—0,7	—1,0	—2,0	+2,3	—3,2

Н-атомов в качестве активных центров и поэтому происходит реакция (
Крекинг бутана происходит в основном через CH_3-радикалы, и реакц
(3) в заметных размерах не происходит. При содержании аллена, прев
шающем 10%, вероятно, уже сказывается полимеризация. Однако по
жение процента распада в первые 0,5 или 1 мин., при малом содержан
аллена, нельзя объяснить за счет полимеризации, поскольку скоро
ее очень мала. Несколько пониженная скорость распада бутана и изоб
тана в начале процесса объясняется тем, что опыты с этими углево
родами производились в реакторе, стенки которого, возможно, бы
частично загрязнены продуктами полимеризации, что снижало скоро
гетерогенного зарождения цепей.

ВЫВОДЫ

1. Добавки аллена тормозят крекинг пропана и изобутана и не влия
на распад бутана.

2. Механизм торможения крекинга пропана и изобутана алленом
стоит в реакции (3), в результате которой образуются менее активн
в отношении развития цепей аллил-радикалы.

3. Отсутствие торможения алленом в случае бутана косвенно дока
вает, что крекинг последнего проходит через CH_3-, а не Н-радикал

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила
16.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

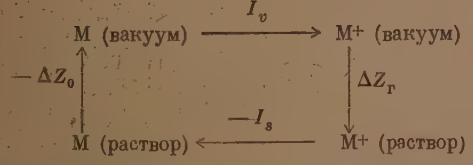
1. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, ЖРФХО, 61, 2175, 1929.
2. M. Szware, Journ. Chem. Phys., 17, 3, 1949.
3. А. Д. Степухович, ДАН, 89, 889, 1953; 90, 213, 1953.
4. А. Д. Степухович, Вопросы химической кинетики, катализа и реакцион
способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 165.
5. В. А. Полторак Автореферат диссертации, ИХФ, М., 1953.
6. В. В. Воеводский, ДАН, 90, 5, 815, 1953.
7. А. Д. Степухович, Журн. физ. химии, 28, 11, 1954.
8. С. В. Лебедев, ЖРФ-ХО, 45, 1249, 1388, 1913.
9. R. Meinerta. C. Hurd, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 4540, 1930.
10. Ч. Д. Херд, Пиролиз соединений углерода, ГОНТИ — НКТМ СССР, 18
11. С. В. Лебедев, Жизнь и труды, ОНТИ, 1938, стр. 113,
12. А. Д. Степухович и А. Г. Финкель, Журн. физ. химии, 26, 14
1952.

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНОВ

В. А. Михайлов и С. И. Дракин

облему теоретического вычисления энергий гидратации ионов до пор нельзя считать разрешенной, несмотря на значительное число дований в этой области. Недавно опубликованные работы К. П. Ми-о [1, 2], основанные на модельных представлениях о взаимодействии с диполями воды, хотя и приводят к удовлетворительным резуль-м, однако содержат целый ряд спорных положений, к числу которых сится прежде всего предположение об эффективном радиусе молекулы , равном 1,93 Å. Настоящая работа имеет целью наметить новый путь доления существующих затруднений.

В работе С. И. Дракина и Б. М. Якушевского [3] уже указывалось, что формула а, которая обычно берется за основу для теоретического расчета энергий гидрата-приводит к неверным результатам потому, что ее вывод основан на неверных пред-ках. Борн отождествляет процесс гидратации иона с переходом заряженного ша-из вакуума в водную среду. Изолированному иону, находящемуся в вакууме, исывается определенный радиус; очевидно, что это положение не имеет физиче-смысла. Кроме того, предполагается, что электронные оболочки иона в резуль-гидратации не претерпевают никакого изменения. Хотя для расчета энергий тации ионов применялись различные по своей форме методы, большинство из ю существу основано на представлениях, аналогичных представлениям Борна. Принципиально иной подход к решению задачи был предложен Ли и Тай [4]. одная энергия гидратации $\Delta Z_г$ определяется ими путем рассмотрения следую-цикла:



ральный атом подвергается ионизации в вакууме, на что затрачивается энергия в случае отрыва нескольких электронов — ΣI_v). Полученный ион переводится в вор и к нему присоединяется электрон, что сопровождается выделением энергии для многозарядного иона соответственно ΣI_s).

Нейтральный атом вновь переводится в вакуум. Таким образом, для рассмотрен-цикла получается следующее соотношение:

$$\Delta Z_г - I_s - \Delta Z_0 + I_v = 0. \qquad (1)$$

ргию гидратации нейтрального атома ΔZ_0 Ли и Тай считают равной нулю. По-у

$$\Delta Z_г = I_s - I_v. \qquad (2)$$

найденной энергии гидратации отнимается величина, равная $RT \ln \frac{1}{22,4}$ (2 ккал). м учитывается происходящее при гидратации изменение объема, занимаемого мо-ионного газа.

При расчете энергии ионизации в растворе I_s принимается, что электрон, находя-ся на некотором расстоянии r от центра иона, подвергается действию двух сил—куло-ского притяжения $f_к$ и силы отталкивания от электронных оболочек иона $f_б$, кото-авторы отождествляют с силой борновского отталкивания в ионных кристаллах. ргия ионизации в растворе I_s, необходимая для отрыва электрона от атома,

определяется как энергия удаления электрона от некоторого равновесного расс
ния r_i, принимаемого равным радиусу иона, в бесконечность:

$$I_s = N\int_{r_i}^{\infty}(f_к - f_б)\,dr = N\int_{r_i}^{\infty}\left(\frac{e^2}{\varepsilon r^2} - \frac{A}{r^{n+1}}\right)dr =$$

$$= \frac{Ne^2}{\varepsilon r_i} - \frac{NA}{nr_i^n},$$

где ε — диэлектрическая постоянная воды; n — коэффициент борновского оттал
ния, величина которого в зависимости от строения электронной оболочки
изменяется от 5 до 12.

Коэффициент пропорциональности A находится из условия равновесия сил
расстоянии r_i

$$\frac{e^2}{\varepsilon r_i^2} = \frac{A}{r_i^{n+1}}; \quad A = \frac{e^2}{\varepsilon} r_i^{n-1}.$$

В результате подстановки соотношения (4) в уравнение (3) получается окончател
выражение для энергии ионизации в растворе (для однозарядного иона):

$$I_s = \frac{Ne^2}{\varepsilon r_i}\left(1 - \frac{1}{n}\right).$$

Расчет по этой формуле приводит к очень небольшим величинам I_s; даже
многозарядных ионов величина ΣI_s составляет лишь 20—30 ккал/г-ион. Поэ
согласно уравнению Ли и Тай, энергии гидратации ионов должны быть близ
энергиям ионизации соответствующих атомов. На близость этих величин впе
было указано в известной работе Бернала и Фаулера [5], однако сопоставление
зывает (см. табл. 1), что для всех ионов величины I_v превышают энергии гидрат
значительно сильнее, чем требует этого расчет по методу Ли и Тай.

Следует отметить, что в рассмотренный цикл входит также энергия гидрат
электрона. Однако эта величина, повидимому, настолько мала, что ею можно п
бречь. Дело в том, что энергия гидратации электрона, входящая в данный цик
тождественна с энергией взаимодействия свободного электрона с жидкой водой,
рая на основании данных, приведенных в [6], может быть оценена равной ~ 85
Как известно [6], свободные электроны реагируют с жидкой водой, об
атомы водорода и ионы гидроксила:

$$H_2O + e^- + aq = H + (OH)^-_{aq}.$$

Этот процесс может быть разбит на две стадии: а) «растворение» электрона в в
б) взаимодействие электрона с одной из молекул H_2O, приводящее к ее разруш
и образованию иона $(OH)^-$ атома H. В цикл Ли и Тай входит только энергия ра
рения электрона в воде, ибо в следующем этапе цикла к иону в растворе присоедин
именно электрон, а не ион $(OH)^-$ плюс атом H минус молекула H_2O.

Есть веские основания считать энергетический эффект «растворения» элек
в воде практически равным нулю. Это следует из того, что изолированная мол
воды не способна к захвату теплового электрона [7]. Электрон в водном рас
до тех пор пока он является свободным, не гидратируется, поскольку он, в от
от иона, не взаимодействует с индивидуальными молекулами воды.

Метод Ли и Тай, основанный на термодинамическом цикле*, не со
жит тех неправильных допущений, на которых основан вывод фор
Борна, и поддается простой физической интерпретации. Поэтому на
дающиеся расхождения, которые сравнительно невелики, должны
приписаны не принципиальной непригодности данного метода, а н
ту ряда второстепенных факторов, характеризующих реальное взаим
ствие иона с растворителем. Ввиду этого метод Ли и Тай нуждается в
нениях, которые в основном сводятся к следующему:

1. При вычислении работы ионизации в растворе необходимо учит
изменение диэлектрической постоянной в силовом поле иона, обусло
ное диэлектрическим насыщением.

* Такой цикл неоднократно применялся для решения обратной задачи: вы
ния энергии отрыва электрона от иона в водном растворе по известным знач
потенциала ионизации и энергии гидратации, [8,9].

2. При вычислении $\Delta Z_г$ нужно принимать во внимание работу образо-ния полости для нейтрального атома (при выводе атома из раствора) и аботу увеличения размеров полости при переходе от иона к атому. Эти -личины входят с разными знаками и их разность равна работе образо-ния полости, занимаемой ионом.

3. Должны быть учтены неэлектростатические факторы — квантово-еханическое взаимодействие электронов при отрыве электрона от атома квантово-механическое взаимодействие иона и молекул растворителя.

Учет первых двух из трех перечисленных поправок является целью анного исследования*.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТ И ЭНЕРГИЙ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Как известно, сумма теплот гидратации ионов, составляющих соль, авна разности между энергией кристаллической решетки и теплотой рас-орения соли. Фигурирующие в настоящее время в литературе величины еплот гидратации ионов основаны на значениях энергий кристаллических ешеток, предложенных различными авторами. Между тем, как было не-авно указано М. Х. Карапетьянцем [10], система значений энергий ре-еток является внутренне согласованной системой, в которой энергии ех решеток взаимно связаны друг с другом. Поэтому в настоящей работе риводятся новые значения экспериментальных теплот гидратации ионов, ычисленные на основании энергий кристаллических решеток, приведенных последней сводке М. Х. Карапетьянца.

При расчете были использованы теплоты растворения солей, рекомендованные . П. Мищенко [1]. В тех случаях, когда указанные величины отсутствовали в работе], они брались из справочника [11]. Как и в предыдущих работах [3, 12], за основу ри вычислении теплот гидратации индивидуальных ионов было положено деление ммарной теплоты гидратации CsJ пополам. Необходимо отметить, что при расчете плоты гидратации иона из значений энергий решеток, приводимых в работе [10] ля различных солей, содержащих данный ион, получаются хорошо совпадающие ре-льтаты. Так, например, теплоты гидратации иона Ca^{++}, вычисленные из значений ергий решеток фторида, хлорида, бромида и иодида, составляют соответственно 34, 387, 385 и 387 ккал/г-ион. Вычисленные величины $\Delta H_г$ (экспер.) для катионов браны в таблице. Поскольку в настоящей работе энергии гидратации анионов не бсуждаются, в таблице не включены величины $\Delta H_г$ анионов. Для ионов F^-, Cl^-, Br^- J^- они равны соответственно — 114, —85, —77 и —66 ккал/г-ион.

Используемые нами значения теплот гидратации ионов в большинстве лучаев мало отличаются от приводившихся ранее величин [1, 12]. Значи-ельные различия наблюдаются только для Be^{++} (79 ккал) и для Cu^{++} 101 ккал).

Свободные энергии гидратации ионов вычислялись из эксперименталь-ых данных при помощи термодинамического соотношения.

$$\Delta Z_г = \Delta H_г - T\Delta S_г. \qquad (6)$$

нтропия гидратации $\Delta S_г$ вычислялась как разность между энтропией она в растворе $\overline{S^0}$ и энтропией газообразного иона $S_{газ}$. Энтропии ионов растворе были взяты из сводки, приведенной в работе [12]; для тех слу-аев, когда нужные величины в указанной сводке отсутствовали, они были ычислены на основании предложенного в той же работе эмпирического оотношения

$$\overline{S^0} = 98 - 97\sqrt{0\frac{z}{r_{aq}}} \qquad (7)$$

* При применении метода Ли и Тай к гидратации анионов встречаются большие атруднения в вычислении необходимой для расчета величины электронного сродства растворе; поэтому мы ограничились расчетом $\Delta Z_г$ катионов.

где z — валентность иона, а r_{aq} — радиус иона в водном растворе, которы находится прибавлением к кристаллохимическому радиусу катиона 0,28 Ä Энтропия ионов в вакууме вычислялась по уравнению Закура

$$S_{газ} = {}^3/_2 R \ln A_i + 26{,}00, \quad ($$

где A_i — ионный вес.

Уравнение Закура строго применимо только для вычисления энтр пии ионов с конфигурацией инертного газа, однако оно часто применяе ся при расчетах энтропий гидратации любых ионов [13, 14]. В данной р боте вычисление энтропии ионов, не обладающих конфигурацией инер ных газов, по уравнению Закура не должно вести к серьезным ошибка так как член $T\Delta S_г$ составляет всего лишь несколько процентов от величи $\Delta Z_г$. Рассчитанные величины $\Delta Z_г$ (экспер.) для катионов приведены в таблиц

Таблица

Ион	r_{aq}, Å	n	$-\Delta H_г$ (экспер.), ккал	$-\Delta Z_г$ (экспер.), ккал	ΣI_0, ккал	$-\Delta Z_г$ (вычислено по старой ф-ле Ли и Тай)	ΣI_s, ккал	A_n, ккал	$-\Delta Z_г$ (вычислено по исправленной ф-ле Ли и Тай)	Расхождение с опытом, %
Ионы с конфигурацией инертных газов										
Li^+	1,06	5	125	118	123,8	119	10,2	7,6	104	—11,9
Na^+	1,26	7	99	94	117,4	113	6,6	10,8	98	+ 4,3
K^+	1,61	9	80	77	99,6	95	2,2	17,6	78	+ 1,3
Rb^+	1,77	10	74	72	96,6	92	1,5	21,4	72	0
Cs^+	1,93	12	66	64	89,0	85	1,5	25,4	60	— 6,3
Be^{++}	0,62	5	601	571	632	614	173	3	454	—20,5
Mg^{++}	1,06	7	466	446	524	512	62	8	452	+ 1,3
Ca^{++}	1,34	9	386	371	418	408	37	12	367	— 1,1
Sr^{++}	1,55	10	350	336	381	372	25	16	338	+ 0,6
Ba^{++}	1,71	12	318	307	350	341	19	20	309	+ 0,7
Al^{+++}	0,85	7	1112	1079	1225	1198	236	5	982	— 9,0
Y^{+++}	1,34	10	866	842	908	889	102	12	792	— 6,0
La^{+++}	1,50	12	792	770	832	814	79	15	736	— 4,4
Ионы, не обладающие конфигурацией инертных газов										
Ag^+	1,41	10	116	110	175	170	5	14	154	+ 40
Cu^+	1,24	9	143	135	177	172	9	11	155	+ 15
Tl^+	1,77	12	80	77	140	136	2	21	115	+ 49
Zn^{++}	1,11	9	491	472	632	620	65	8	557	+ 18
Cd^{++}	1,31	10	439	422	594	583	43	12	537	+ 27
Hg^{++}	1,40	12	460	446	668	658	36	13	617	+ 38
Fe^{++}	1,11	9	467	448	547	535	66	8	471	+ 5
Co^{++}	1,10	9	498	479	583	571	67	8	505	+ 5
Ni^{++}	1,06	9	508	488	611	598	72	8	529	+ 8
Cu^{++}	1,07	9	504	485	646	633	72	8	564	+ 16
Sn^{++}	1,32	10	377	360	510	499	42	12	454	+ 26
Pb^{++}	1,60	12	370	359	514	505	24	17	471	+ 31
Mn^{++}	1,19	9	450	433	505	494	54	10	439	+ 1
Ga^{+++}	0,90	9	1129	1096	1315	1288	234	6	1073	— 2
In^{+++}	1,20	10	999	972	1208	1187	134	10	1062	+ 9
Tl^{+++}	1,33	12	1009	984	1291	1272	111	12	1166	+ 19
Ti^{+++}	0,97	9	1009	978	1125	1100	219	6	898	— 8
Fe^{+++}	0,95	9	1053	1023	1278	1252	226	6	1044	+ 2

РАСЧЕТ РАБОТЫ ИОНИЗАЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Как неоднократно указывалось в литературе, при вычислении энергии ратации ионов необходимо учитывать изменение диэлектрической по- нной воды, обусловленное диэлектрическим насыщением. Этот эф- неизбежно должен иметь место в том мощном электрическом поле, рое существует вблизи иона.

В настоящее время теория диэлектриков не располагает методами точного реше- рассматриваемой задачи. Само понятие диэлектрической постоянной является оскопическим понятием, и совершенно очевидно, что его применение при рас- рении сферы радиусом в несколько ангстрем не может быть строго обосновано. ому при решении вопросов, касающихся таких объектов, как ионы в водном рас- е, неизбежно приходится прибегать к различным упрощениям. Правомерность упрощений определяется требованиями точности, предъявляемыми к расчету. В настоящей работе учет диэлектрического насыщения имеет целью введение торой поправки к уравнению Ли и Тай, причем, как это видно из сравнения ΣI_v, $I_г$, для ионов с конфигурацией инертных газов, для которых неэлектростатиче- фактор не играет существенной роли, эта поправка составляет не более 10—15% еличины энергии гидратации. Точность экспериментальных значений энергий атации составляет, вероятно, не более 2—3%, поэтому допустимая ошибка при слении указанной поправки равна 20—30%. Таким образом, в данном случае расчете требуется сравнительно малая точность, и ввиду этого мы сочли возможным ользоваться для решения задачи изложенными ниже методами и упрощениями.

Ланжевеном [15] была создана теория, учитывающая магнитную насы- мость парамагнитного газа в сильных полях. Эта теория впослед- и была распространена Дебаем [16] на явления диэлектрической по- изации. Для молекулярной поляризации $P_м$ Дебай дает уравне-

$$P_м = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha_{деф} + \frac{\mu L(x)}{F}\right), \tag{9}$$

M — молекулярный вес; d — плотность; N — число Авогадро; μ — льный момент молекулы; F — действующее поле; $\alpha_{деф}$ — деформа- нная поляризуемость, равная сумме электронной и атомной поляри- мости $\alpha_{эл} + \alpha_{ат}$; $L(x)$ — функция Ланжевена, равная

$$\operatorname{cth} x - \frac{1}{x},$$

$$x = \frac{\mu F}{kT}.$$

Для слабых полей уравнение (9) упрощается

$$P_м = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha_{деф} + \frac{\mu^2}{3kT}\right). \tag{10}$$

Известно, однако, что формула (10) при применении ее к сильно ярным жидкостям приводит к неприемлемым результатам [17]. Это ятно, так как данная формула была выведена без учета особенно- взаимодействия дипольных молекул в конденсированной фазе, ко- свобода их движений ограничена. В связи с этим теория диэлек- ческой поляризации полярных жидкостей была дополнена предста- нием о существовании внутри полярной жидкости внутреннего моле- ярного поля Ф. Согласно Дебаю [18, 19] действие внутреннего поля тывается введением в формулу (9) поправочного множителя, назы- мого редукционным фактором R:

$$P_м = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha_{деф} + R\frac{\mu L(x)}{F}\right). \tag{11}$$

укционный фактор равен отношению фактической ориентационной по- изуемости молекулы жидкости к ориентационной поляризуемости

свободной газовой молекулы, вычисленной по формуле:

$$\alpha_{\text{ор}} = \frac{\mu L(x)}{F}.$$

После ряда дополнений и критических замечаний к новой те Дебая, сделанных А. И. Ансельмом [20], такой подход в настоящее мя, вероятно, следует считать достаточно обоснованным [17].

Для случая, когда внешнее поле мало по сравнению с внутре молекулярным полем ($F \ll \Phi$), А. И. Ансельм дает соотношение

$$R = 1 - L(y),$$

где

$$y = \frac{\mu\Phi}{kT},$$

из которого можно рассчитать величину внутреннего молекулярного ля. Так как

$$R = \frac{P_{\text{м}} - P_{\text{эл}} - P_{\text{ат}}}{\frac{4}{3}\pi N \frac{\mu^2}{3kT}}$$

(где $P_{\text{эл}}$ и $P_{\text{ат}}$ — электронная и атомная поляризации), то, подста соответствующие величины для воды ($P_{\text{эл}} = 3{,}75$ см^3; $P_{\text{эт}} = 3{,}2$ [21]), получаем $R = 0{,}15$*. Отсюда, пользуясь уравнением (13), нах величину внутреннего молекулярного поля $\Phi = 1{,}5 \cdot 10^5$ CGSE.

Вопрос о зависимости редукционного фактора от величины внеш поля в настоящее время неясен, но нам представляется правдоподоб что с возрастанием силы внешнего поля величина редукционного ф ра должна увеличиваться, и при $F \gg \Phi$ редукционный фактор до стать равным единице, так как все диполи будут полностью ориент ваны по полю. На небольших расстояниях от центра иона ионные значительно превышают величину внутреннего молекулярного поля и поэтому для некоторой сферической области, непосредственно легающей к иону, можно положить $R = 1$. Для этой области, сл вательно, можно применять немодифицированное уравнение Дебая (

Сочетая уравнение (9) с известными уравнениями электростатик

$$F = E + \frac{4}{3}\pi P,$$

$$\varepsilon E = E + 4\pi P,$$

$$E = \frac{ze}{\varepsilon r^2}$$

(где E — среднее поле в диэлектрике, ze — заряд, r — расстояние от чечного заряда, P — диэлектрическая поляризация) и принимая во мание, что при полях выше $6 \cdot 10^4$ CGSE функция Ланжевена $L(x)$ новится практически равной $1 - \frac{1}{x}$, мы получаем уравнение

$$\varepsilon^2\left(1 - \frac{4\pi n_{\text{м}}\alpha_{\text{деф}}}{3} - \frac{4\pi n_{\text{м}}\mu r^2}{ze} + \frac{12\pi n_{\text{м}} kTr^4}{z^2e^2}\right) +$$

$$+ \varepsilon\left(1 - \frac{16\pi n_{\text{м}}\alpha_{\text{деф}}}{3} - \frac{8\pi n_{\text{м}}\mu r^2}{ze}\right) - 2 - \frac{16\pi n_{\text{м}}\alpha_{\text{деф}}}{3} = 0,$$

здесь $n_{\text{м}} = \frac{d}{M}N$ — число молекул в единице объема.

* Дебай [18] пользуется величиной $R = 0{,}2$, но он не учитывает атомной ризации.

Данное уравнение является квадратным относительно ε. Можно пока-
ть, что если между коэффициентами квадратного уравнения $ax^2 + bx +$
$c = 0$ имеется соотношение $2b - 4a - c = 0$, то корнями такого урав-
ния являются

$$x_1 = -\frac{b}{a} + 2$$

$$x_2 = -2.$$

В рассматриваемом случае

$$2b - 4a - c = -\frac{48\pi n_м kTr^4}{z^2e^2},$$

сленная величина этого члена очень мала, поэтому приближенным ре-
ением уравнения (18) является

$$\varepsilon = \frac{\frac{16}{3}\pi n_м \alpha_{деф} + \frac{8\pi n_м \mu r^2}{ze} - 1}{1 - \frac{4\pi n_м \alpha_{деф}}{3} - \frac{4\pi n_м \mu r^2}{ze} - \frac{12\pi n_м kTr^4}{z^2e^2}} + 2. \qquad (19)$$

одставляя соответствующие величины, получаем

$$\varepsilon = \frac{0{,}534 + \frac{0{,}322}{z} r^2}{0{,}617 - \frac{0{,}161}{z} r^2 + \frac{0{,}00224}{z^2} r^4} + 2; \qquad (20)$$

е r выражено в ангстремах.

Пригодность выведенного уравнения иллюстрируется следующим фак-
м. В бесконечно сильных полях диэлектрическая постоянная обуслов-
на только деформационной поляризуемостью. Для этого случая,
лагая $r = 0$, находим $\varepsilon = 2{,}86$, что хорошо согласуется с эксперимен-
льным значением диэлектрической постоянной льда — 3,2 [22].

Полагая в уравнении (20) $\varepsilon = 78{,}5$ (диэлектрическая постоянная во-
при 25°), можно найти минимальные значения радиусов сфер r_z,
утри которых локализован эффект диэлектрического насыщения. Для
равного 1, 2 и 3, эти радиусы относятся друг к другу, как
$1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$, и равны соответственно 1,97, 2,79 и 3,40 Å.

Границе указанных сфер соответствует, согласно уравнениям (15),
6), (17), $F = 4{,}2 \cdot 10^5$ CGSE. Эта величина почти втрое превышает
личину внутреннего молекулярного поля. Поэтому на данных расстоя-
ях от центра иона редукционный фактор должен быть близким к
инице, а убывание редукционного фактора должно начаться на рас-
ояниях, лишь немногим меньших указанных. Это означает, что зави-
мость $\varepsilon = \varphi(r)$ сначала описывается уравнением (20), а начиная с не-
торого значения r, близкого к r_z, скорость увеличения ε уменьшает-
и ε постепенно приближается к обычному макроскопическому значе-
ю диэлектрической постоянной 78,5, обозначаемому в дальнейшем $\bar{\varepsilon}$
ис. 1, кривая *1*).

Положим для упрощения, что внутри сферы с радиусом r_z и на ее
аница редукционный фактор остается постоянным и равным единице,
его убывание начинается лишь со значения $r = r_z$. Тогда плавная кри-
я зависимости ε от r заменяется ломаной линией, состоящей из двух
астков. При $r \leqslant r_z$ эта зависимость описывается уравнением (20), а
п $r > r_z$ ε постоянно и равно 78,5 (рис. 1, кривая 2).

Уместно отметить, что часто цитируемая работа Вебба [23], посвященная уче диэлектрической насыщаемости в поле иона, является ошибочной, так как она осн вана на старой теории Дебая, не учитывающей затрудненности ориентации молеку в жидкости. В работе используется «эффективный» дипольный момент воды, кот рый, как видно из расчетов Вебба, принимается равным около 0,7 D (вместо истинно значения 1,84 D). Применяя для расче энергий гидратации уравнение Борна используя неправильное значение д польного момента, Вебб допускает д ошибки, которые, взаимно компенсиру друг друга, приводят к величина удовлетворительно согласующимся опытом.

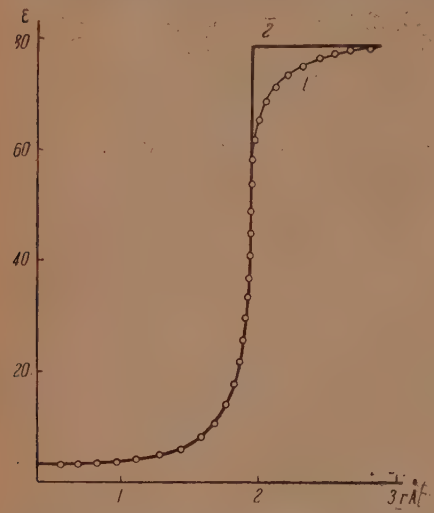


Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной от расстояния от центра иона ($z = 1$). *1* — вероятная форма действительной зависимости; *2* — приближенная зависимость, использованная при расчете I_s

«Эффективным» дипольным м ментом воды для расчета ε в по иона пользовался также и Деба [24].

Обратимся теперь непосред ственно к расчету работы отры электрона в водном растворе

В соответствии с вышеизл женным, для случая образовани однозарядного иона

$$I_s^{\mathrm{I}} = N\int_{r_i}^{\infty}\left(\frac{e^2}{\varepsilon r^2} - \frac{A}{r^{n+1}}\right)dr =$$

$$= N\int_{r_i}^{r_z}\frac{e^2}{\varepsilon r^2}\,dr + N\int_{r}^{\infty}\frac{e^2}{\varepsilon r^2}\,dr - \frac{NA}{nr_i^n}, \quad (2$$

где r_i — радиус иона.

Значение коэффициента A находим из условия равенства сил кул новского притяжения и борновского отталкивания на расстоянии r_i

$$\frac{e^2}{\varepsilon_0 r_i^2} = \frac{A}{r_i^{n+1}}; \qquad A = \frac{e^2}{\varepsilon_0} r_i^{n-1}, \quad (2$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная воды на границе с ионом.

Для отрыва электрона от иона с зарядом $z - 1$, приводящего к обра зованию иона с зарядом z, совершенно аналогично получаем

$$I_s^z = zNe^2\int_{r_i}^{r_z}\frac{dr}{\varepsilon r^2} + \frac{zNe^2}{\varepsilon}\int_{r_z}^{\infty}\frac{dr}{r^2} - \frac{zNe^2}{\varepsilon_0 n r_i}, \quad (2$$

при этом r_i, ε_0 и n относятся к иону с зарядом z. Полная работа отрыва электронов от атома в водном растворе равна $\sum_1^z I_s$. Из написанных с отношений видно, что основную ее часть составляет работа отры последнего электрона.

На рис. 2 приведены значения $Ne^2\int_{r_i}^{r_z}\frac{dr}{\varepsilon r^2}$, выраженные в ккал/г-ио Эти величины были получены графическим интегрированием, приче значения ε были вычислены по уравнению (20).

Применявшиеся при расчетах по уравнению (23) коэффициенты борновского отталкивания n приведены в таблице. Для ионов с конфигурацией инертных газов и ионов типа Ag^+, Cu^+ и Au^+ употреблявшиеся значения n являются общепринятыми [25].

При расчете первых работ ионизации для многовалентных ионов необходимо знать радиусы и коэффициенты борновского отталкивания ионов, с которыми не приходится иметь дело в химических исследованиях таких, как, например, Mg^+, Al^+, Al^{++} и т. д. Поскольку наиболее значительной является работа отрыва последнего электрона, ошибки, допущенные при выборе этих величин, не так существенны, и мы приняли, что для данных ионов величины n совпадают с значениями n для соответствующих ионов высшей валентности (Mg^{++}, Al^{+++} и т. д.). Кристаллохимические радиусы указанных ионов находились интерполяцией между радиусом атома и известным кристаллохимическим радиусом иона высшей валентности. Пригодность такого метода может быть продемонстрирована на примере тех случаев, когда известны радиусы ионов для различных степеней окисления. Так, например,

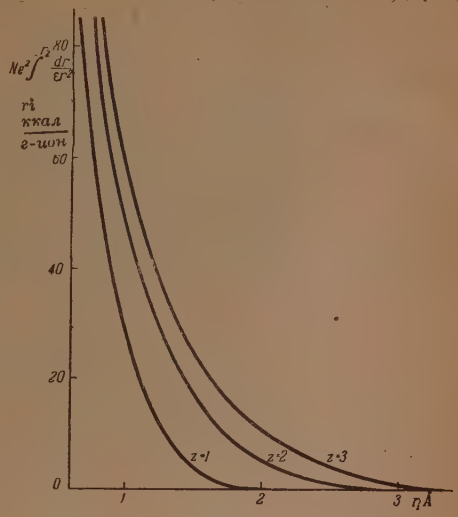


Рис. 2

$r_{Pb^{++}} = 1{,}32$ Å, а $(r_{Pb} + r_{Pb^{++++}})/2 = 1{,}29$ Å. Аналогичные результаты получаются для ионов Cu^+, Fe^{++}, Sn^{++} и Mn^{++}. К найденным кристаллохимическим радиусам прибавлялась величина 0,28 Å для перехода к радиусу в водном растворе [12]. Вычисленные при помощи описанных методов величины $\sum_1^z I_s$ приведены в таблице.

РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОСТИ В РАСТВОРЕ

Как известно, работа образования полости в жидкости определяется формулой

$$A_n = S\sigma, \tag{24}$$

где S — площадь поверхности полости, σ — поверхностная энергия жидкости.

Для случая сферической полости

$$A_n = 4\pi r^2\sigma. \tag{25}$$

Уравнение (25) применялось при расчетах энергий гидратации ионов [26]. Следует, однако, отметить, что в данном случае нельзя считать поверхностную энергию σ, входящую в уравнение (25), равной поверхностному натяжению воды, определяемому обычными методами. Молекулы H_2O на поверхности воды определенным образом ориентированы, их ориентация отличается от ориентации молекул внутри жидкости. Однако при вычислении работы образования полости в жидкости мы должны считать расположение молекул на границе полости тем же, что и во всей массе жидкости, так как ориентационные эффекты были учтены нами ранее при вычислении работы отрыва электрона. Поэтому величина σ в уравнении (25) является энергией такой воображаемой поверхности, молекулы которой имеют ту же ориентацию, что и молекулы внутри жидкости. Эта величина может быть вычислена по правилу Стефана, согласно которому поверхностная энергия, приходящаяся на 1 молекулу, равна половине теплоты испарения 1 мо-

лекулы [27]. Теплота испарения воды при 25° составляет 10,47 ккал/моль. отсюда при помощи правила Стефана находим $\sigma = 0{,}90 \cdot 10^{-8}$ ккал/см². В пересчете на г-ион получаем

$$A_n = 4\pi N \sigma r_{aq}^2 = 6{,}81 r_{aq}^2 \frac{\text{ккал}}{\text{г-ион}}, \tag{26}$$

при этом r_{aq} выражено в ангстремах.

Вычисленные величины A_n приводятся в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании вычисленных величин ΣI_s и A_n нами был произведен расчет свободных энергий гидратации для 31 катиона; как было указано ранее, этот расчет не учитывает неэлектростатических факторов. Вычисление производилось по формуле:

$$\Delta Z_г = \Sigma I_s - \Sigma I_v + A_n - RT \ln \frac{1}{22{,}4}. \tag{27}$$

Значения ионизационных потенциалов и необходимые для вычисления ΣI_s радиусы ионов (по Гольдшмидту) были взяты из справочника [28].

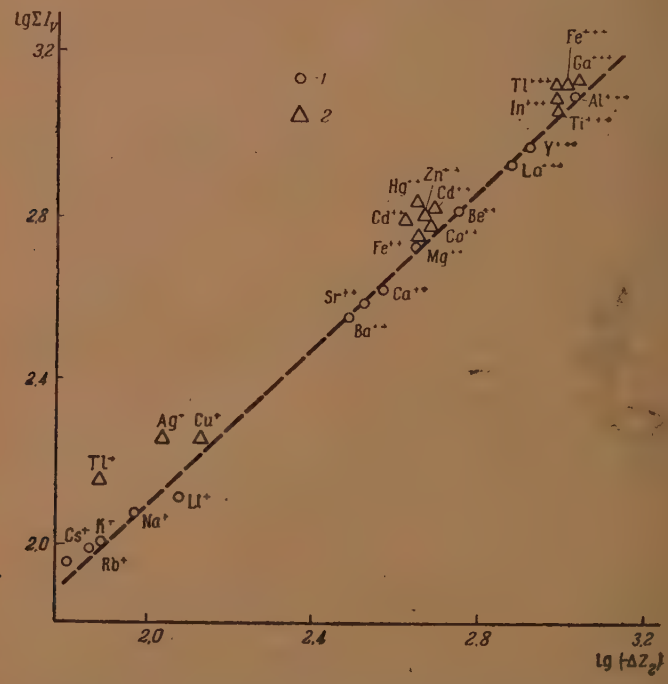


Рис. 3. Сопоставление энергий гидратации ионов с ионизационными потенциалами. *1* — ионы с электронной конфигурацией атомов благородных газов; *2* — ионы, не обладающие конфигурацией благородных газов

Как и в предшествующих работах [3, 12], принималось, что радиус катиона в водном растворе на 0,28 Å превышает его кристаллохимический радиус. Вычисленные значения $\Delta Z_г$ приведены в предпоследнем столбце таблицы.

Нужно отметить, что вычисленные величины являются химическими

иями гидратации, так как в рассмотренный цикл не входит работа
ления скачка потенциала на границе раствор—вакуум.
ссмотрение полученных результатов показывает, что для ионов с элек-
ой конфигурацией инертных газов наблюдается хорошее совпадение
ленных величин с экспериментальными данными. Сильные различия
уживаются лишь для ионов Be^{++} и Li^{+}, для которых разница со-
ет соответственно 20,6 и 11,9%. Данный факт вполне понятен, так
казанные ионы обладают очень небольшими радиусами, и в этом слу-
лжны играть значительную роль не учитываемые нами неэлектроста-
кие факторы. В частности, для указанных ионов возможно образование
ого комплекса из иона и молекулы воды, аналогичного иону гидро-
я [1, 29] с известной долей ковалентной связи. Для всех остальных
с конфигурацией благородных газов расхождение не превышает
жную ошибку опыта. Среднее отклонение теоретических величин
ытных данных составляет всего лишь —1,7%.
о касается ионов, не обладающих конфигурацией инертных газов,
чет по нашему методу, как правило, дает значения более высокие,
кспериментальные величины. Так как электроны во внешней обо-
этих ионов связаны сравнительно непрочно, то в данном случае ска-
тся неучет энергии квантово-механического взаимодействия элект-
при расчете ΣI_s. Очевидно, что с увеличением заряда ионов отно-
ьная роль неэлектростатических факторов должна уменьшаться,
ак увеличивается энергия электростатического взаимодействия.
му с увеличением заряда иона должно наблюдаться относительное
ение экспериментальных и вычисленных величин. Действительно,
ее расхождение между экспериментальными и вычисленными вели-
и составляет для одновалентных ионов 35%, для двухвалентных 18%,
трехвалентных — всего 4%.
зличие в относительном весе составляющей ΣI_v в величине ΔZ_r
онов с различным строением внешней электронной оболочки наглядно
люстрируется рис. 3. Для большей компактности график сделан
арифмическом масштабе.
свете вышеизложенного есть основания полагать, что предложенный
расчета свободных энергий гидратации ионов при учете неэлектро-
еских факторов позволит надежно вычислять энергии гидратации
одноатомных катионов.
заключение выражаем благодарность Р. М. Васенину за просмотр
иси и ценные критические замечания.

ВЫВОДЫ

Уточнена система теплот и энергий гидратации индивидуальных

Обсужден метод расчета энергий гидратации катионов, предложен-
работе [4]; показано, что хотя указанный метод не содержит прин-
льных ошибок, допускаемых в ряде исследований по данному вопросу,
он нуждается в некоторых дополнениях.
Произведен теоретический расчет свободных энергий гидратации
катиона. Учет эффекта диэлектрической насыщемости и работы
ения иона в раствор для катионов с конфигурацией инертных га-
иводит к величинам энергий гидратации, совпадающим с опытом.
стальных катионов наблюдаются расхождения между вычисленными
периментальными значениями, обусловленные неучетом квантово-
ических факторов.

Химико-технологический
ститут им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
22.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
2. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 19
3. С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 16 1953.
4. F. H. Lee, Y. K. Tai, Journ. Chinese Chem. Soc., 8, 184, 1941.
5. Д. Бернал, Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586, 1934.
6. Химическое действие излучений большой энергии, Сборник статей; ИИЛ, 1949, стр. 69, 79.
7. Радиационная химия, Сборник статей, ИИЛ, М., 1953, стр. 58, 65.
8. Р. Гэрни, Ионы в растворе, ОНТИ, Л.—М., 1938.
9. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей; Изд-во АН СССР, М.—Л., 19
10. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 28, 1136, 1954.
11. Сб. Термические константы неорганических веществ, под р Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
12. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевск Журн. физ. химии, 27, 433, 1953.
13. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, 21, 1057, 1947.
14. R. Powell, W. Latimer, Journ. Chem. Phys., 19, 1139, 1951.
15. P. Langevin, Journ. de phys., 4, 678, 1905.
16. P. Debye, Phys. Zs., 13, 97, 1912.
17. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 19
18. P. Debye, Phys. Zs., 36, 100, 1935.
19. P. Debye, Chem. Rev., 19, 171, 1936.
20. А. И. Ансельм, ЖЭТФ, 13, 432, 1943.
21. С. Картрайт, Ж. Эррера, Журн. физ. химии, 7, 830, 1936.
22. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., II, 1034, 1923.
23. T. Webb, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2589, 1926.
24. П. Дебай, Полярные молекулы, ГОНТИ, М.—Л, 1931, стр. 164.
25. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.,—Л., 1947.
26. А. И. Казарновский, Zs. anorg. allgem. Chem., 214, 25, 1933.
27. Х. С. Тейлор, Физическая химия, ОНТИ, Л., 1939, ч. II, стр. 1546.
28. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
29. С. И. Дракин, Журн. физ. химии, 28, 1698, 1954.

ОБ ИОННОМ ОБМЕНЕ НА СТЕКЛЯННОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев

Простая теория стеклянного электрода Б. П. Никольского [1] приводит к уравнению:

$$E = E_0 + \vartheta \lg (a_H + K a_{Na}), \tag{1}$$

E — потенциал стеклянного электрода; E_0 — нулевой потенциал стеклянного электрода; $\vartheta = 2{,}3\,RT/F$, где F — число Фарадея; a_H, a_{Na} — активности ионов в растворе; $K = a'_{Na} a_H / a'_H a_{Na}$ — константа обмена ионов, где a'_{Na} и a'_H — активности ионов в стеклянной фазе.

В простой теории допускается, что активности ионов в стеклянной фазе не зависят от степени заполнения поверхности ионами натрия. На основании этого допущения активности ионов в стеклянной фазе принимаются равными их концентрациям:

$$K = \frac{N_{Na} a_H}{N_H a_{Na}}, \tag{2}$$

N_{Na}, N_H — концентрации ионов в стеклянной фазе.

Обобщенная теория стеклянного электрода Б. П. Никольского [1] учитывает неравноценность связей водородных ионов с анионами в стекле. Неравноценность связей ионов водорода в стекле Б. П. Никольский объясняет различием в составе, структуре или взаимном расположении анионов стеклянной фазы, что приводит к образованию в стекле l сортов связей, различающихся по прочности. При этом принимается, что «. . .энергия связи ионов натрия и водорода с соответствующим ионом X_i не зависит от степени замещения ионов натрия на ионы водорода в образующих молекулах стеклянной фазы» ([1], стр. 727).

Выведенное на основании этих положений уравнение обобщенной теории имеет вид:

$$E = E_0 - \vartheta \lg \sum_{i=1}^{l} \frac{\alpha_i \beta_i}{a_H + \alpha_i K a_{Na}}, \tag{3}$$

α_i и β_i — константы, характеризующие прочность связи ионов с данным анионом стеклянной фазы X_i и относительную концентрацию в стекле анионов i-го сорта.

Б. П. Никольский указывает, что значения величин α_i и β_i «. . .должны быть выбраны для каждого сорта стекла таким образом, чтобы возможно лучше удовлетворить опытным данным» ([1], стр. 733). В частности, Б. П. Никольский показал, что в предположении $l = 3$ (три сорта связи) удается подобрать такие значения констант α_i и β_i, при которых значения величин E, вычисляемые по уравнению (3), хорошо совпадают с экспериментальными при любых значениях pH.

Представляет интерес выяснить, как выглядят в свете изложенных представлений имеющиеся в настоящее время результаты прямых измерений адсорбции катионов на электродном стекле. Для этого преобразуем выражение константы ионного обмена (2) к виду:

$$K = \frac{N_{Na} a_H}{(N_0 - N_{Na})\, a_{Na}}, \tag{4}$$

$N_0 = N_{Na} + N_H$ — сорбционная емкость стекла (число мест в единице объема стеклянной фазы). Из (4) следует

$$\frac{N_{Na}}{N_0} = \frac{1}{1 + (a_H / K a_{Na})}. \tag{5}$$

На рис. 1 (кривые *1*) приведены значения степени заполнения повер ности ионами натрия (N/N_0), вычисленные по формуле (5) для дв серий растворов, исследованных Б. П. Никольским и Т. А. Толма вой [1] при $K = 2{,}00 \cdot 10^{-12}$ (константа стекла Мак-Иннеса и Дол использованного авторами).

Рисунок показывает, что в соответствии с простой теорией стекля ного электрода следует ожидать отсутствия сорбционных эффектов в не тральных и слабощелочных растворах вплоть до pH = 9—10. При дальнейшем увеличении pH следует ожидать резкого возрастания адсорбции, и при pH = 13—13,5 должно наступать адсорбционное насыщение.

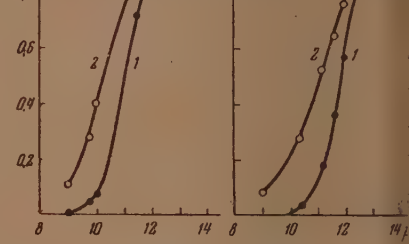


Рис. 1. Заполнение поверхности сте ионами натрия

Измерение адсорбции ионов лития на стеклянном порошке из стекла Мак-Иннеса и Дола, проведенное Б. П. Никольским и Е. А. Матеровой [2], так же как и измерение адсорбции радиоактивных ионов натрия, калия и цезия (Na^{24}, K^{42} и Cs^{134}) на стеклянных электродах и пластинках из электродного стекла, проведенное нами [3], действительно показывает возрастание адсорбции с ростом Однако при этом адсорбция наступает при значительно более низких чем это следует из простой тео (кривые *1* на рис. 1), и эксперим тальные кривые идут с меньшим лом наклона к оси pH, чем теоре ческие. Таким образом, эксперим тальные адсорбционные кривые описываются уравнением (5). Попы вычисления константы ионного мена K из адсорбционных дан по уравнению (5) приводят к п менным значениям, возрастающи уменьшением pH.

Рис. 2. Зависимость величин K_i от pH раствора. *1* — в серии с $a_{Na} = 4$; *2* — в серии с $a_{Na} = 0{,}66$

В связи с этим представл интерес вычисление величины K электрохимических данных в можно более широком интервале Для этого решим уравнение (1) о сительно K, обозначая в дальней полученные решения через K_i. Р ние дает

$$K_i = \frac{10^{(E-E_0)/\vartheta} - 10^{-pH}}{a_{Na}}.$$

Формула (6) позволяет вычислить K_i по измеренному потенциалу если в данном растворе наблюдается щелочная ошибка.

В третьем столбце таблицы представлены результаты таких вычи ний, проведенных по данным Б. П. Никольского и Т. А. Толмач ([1], стр. 739). Из данных таблицы следует, что $E_0 = -36$ mV и $\vartheta = 58$ Таблица показывает, что величина K не сохраняет постоянного зн ния. Рис. 2 указывает на непрерывное возрастание величины K_i уменьшении pH.

pH	$-E$	$K_i \cdot 10^{12}$	pH	$-E$	$K_i \cdot 10^{12}$
$a_{Na} = 4$			$a_{Na} = 2{,}14$		
9	555	31,5	12,3	683	3,04
9,81	595	18,8	12,8	690	2,40
10	603	16,9	13,2	696	1,92
11,5	652	5,21	13,6	696	1,94
11,72	657	4,51			
12,08	663	3,75			
12,37	669	2,90	$a_{Na} = 0{,}66$		
12,5	671	2,73			
12,78	678	2,09	10,4	631	23,2
12,83	677	2,19	11,2	667	10,4
13	677	2,20	11,64	685	6,32
13,28	679	2,02	12	696	4,81
13,4	679	2,02	12,81	716	2,63
13,61	681	1,85	13,08	718	2,52
14	680	1,98	13,28	721	2,27
			13,61	723	2,13
			14	724	2,07

То обстоятельство, что величина K не сохраняет постоянства в широ-ом интервале pH, указывает, что допущение простой теории о постоян-стве активностей ионов в стеклянной фазе является недостаточным и ыражение (2) преобразуется [1] к виду:

$$K_i = \frac{(N_{Na}\alpha_i^{Na})\, a_H}{(N_H \alpha_i^H)\, a_{Na}} = \frac{K}{\alpha_i}, \tag{7}$$

де α_i^{Na} и α_i^H — своеобразные коэффициенты активности ионов в стеклян-ой фазе, характеризующие прочность связи их со стеклом, $\alpha_i = \alpha_i^H / \alpha_i^{Na}$ — тношение коэффициентов активностей.

За стандартное состояние ($\alpha_i^H = 1$, $\alpha_i^{Na} = 1$, $\alpha_i = 1$) принципиально ожет быть принято любое заданное состояние ионов на поверхности. . П. Никольский в качестве стандартного принимает такое состояние оверхности стекла, в котором ионы водорода наименее прочно связаны. акой выбор стандартного состояния не позволяет определять величины α_i епосредственно из электрохимических данных, так как в этом случае е может быть определена величина K (максимальное значение K_i). ринем в качестве стандартного состояние с максимальной прочностью язи ионов водорода со стеклом (минимальное значение K_i). Как сле-ует из таблицы, такое состояне и реализуется практически при pH выше 3—13,5 (в зависимости от активности ионов натрия в данной серии ствоpов). Для стандартного состояния можно принять $K = 2{,}00 \cdot 10^{-12}$. огда

$$\alpha_i = \frac{K}{K_i} = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-12}}{K_i}. \tag{8}$$

Приведенные величины K_i, рассчитанные из электрохимических дан-ых, позволяют выяснить, каким образом изменяется в действительности епень заполнения поверхности стеклянного электрода ионами натрия

при изменении a_H и a_{Na} в растворе. Для этого запишем выражение (5) в виде:

$$\left(\frac{N_{Na}}{N_0}\right)_i = \frac{1}{1 + (a_H / K_i a_{Na})}, \quad (9)$$

где $(N_{Na} / N_0)_i$ — действительные значения степени заполнения.

Результаты расчетов по формуле (9) приведены на рис. 1 (кривые 2). Рисунок показывает, что электрохимические данные, так же как и адсорбционные, определенно указывают на значительную адсорбцию ионов натрия в слабощелочных растворах (кривые 2), что не предусматривается простой теорией (кривые 1). На оси абсцисс отложены значения — $\lg \alpha_i$.

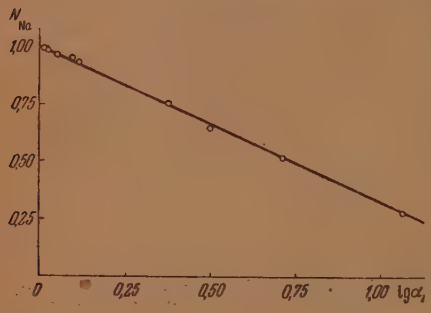


Рис. 3. Зависимость величин α_i от концентрации ионов натрия в поверхности

Очевидно, в области, где $(N_{Na} / N_0)_i = 0$, стеклянный электрод функционирует в качестве водородного электрода. В области, где $0 < (N_{Na} / N_0)_i < 1$, потенциал стеклянного электрода зависит и от активности ионов водорода, и от активности ионов натрия. В области, где $(N_{Na} / N_0)_i = 1$, поверхность электрода нацело заполняется ионами натрия, и он приобретает функцию натриевого электрода.

Приведенные выше данные позволяют вычислить не только отношения коэффициентов активности ионов в стеклянной фазе, но и сами коэффициенты α_i^H и α_i^{Na}, если принять приложимость уравнения Гиббса—Дюгема к данному случаю *. В нашем случае это уравнение примет вид:

$$N_H d \ln \alpha^H + N_{Na} d \ln \alpha^{Na} = 0, \quad (10)$$

где N_H, N_{Na} — атомные доли ионов натрия и водорода в стеклянной фазе, причем $N_H + N_{Na} = 1$.

Подставляя в (10) $\alpha^{Na} = \alpha^H / \alpha_i$, получаем

$$\lg \alpha^H = \int_{\alpha_i = 1}^{\alpha_i} N_{Na} d \lg \alpha_i. \quad (11)$$

На рис. 3 представлена зависимость величины α_i от степени заполнения поверхности ионами натрия в серии растворов с $a_{Na} = 0{,}66$. Из рисунка следует, что зависимость α_i от N_{Na} вполне удовлетворительно описывается уравнением:

$$N_{Na} = 1 + 0{,}666 \lg \alpha_i. \quad (12)$$

Подстановка уравнения (12) в (11) дает

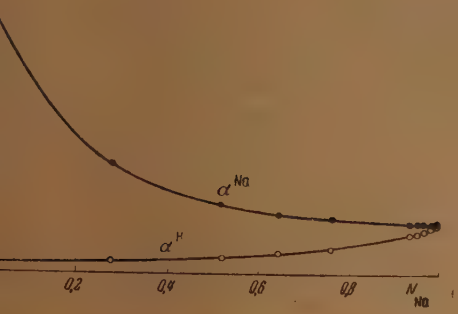
$$\lg \alpha^H = \lg \alpha_i + 0{,}333 \lg^2 \alpha_i; \quad (13)$$

$$\lg \alpha^{Na} = \lg (\alpha^H / \alpha_i) = 0{,}333 \lg^2 \alpha_i. \quad (14)$$

* Уравнение Гиббса—Дюгема уже применялось в ряде работ [4,5] для вычисления таких же коэффициентов в случае обмена ионов H^+ и Na^+, H^+ и Ag^+ и др. на обычных катионитах.

Результаты вычислений по уравнениям (13) и (14) представлены на . 4 (α^{H} и α^{Na} представляют собой средние коэффициенты активности ионов H^+ или Na^+ и анионов кремнекислородного скелета). Из рис. 4 дует, что величина средней энергии связи ионов водорода со стеклом, актеризуемая величиной α^{H}, непрерывно увеличивается при возраста- концентрации ионов натрия на поверхности. В сильнощелочных творах изменение величины α_i обусловлено главным образом измене- м величины α^{H}.

Представленная зависимость величин K_i от pH (рис. 2) точно так же, и зависимость величин α^{H} от N_{Na} (рис. 4), указывает на непрерыв- изменение энергии связи ионов водорода со стеклом.



. 4. Коэффициенты активности ионов водорода и натрия в стекле

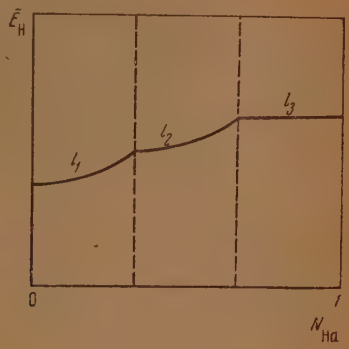


Рис. 5. Схематический характер зависимости $\bar{E}_H$ от N_{Na} при $l=3$

В то же время, например, при $l = 3$ (три сорта анионов со значитель- м различием в энергиях связи) на кривой $\alpha^{H} = f(N_{Na})$ должны были обнаруживаться три участка, соответствующих анионам l_1, l_2 и l_3. йствительно, величины α_i^{H} пропорциональны величине средней энергии зи ионов водорода со стеклом $\bar{E}_H$, определяемой уравнением:

$$\bar{E}_H = \frac{\sum_{i=1}^{l} N_i^H E_i}{\sum_{i=1}^{l} N_i^H}, \qquad (15$$

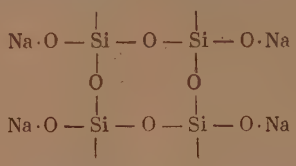
N_i^H — число ионов водорода данного сорта в единице объема стекла, одящегося в равновесии с раствором, E_i — энергия связи иона водо- а с анионом данного сорта.

Зависимость $\bar{E}_H$ от N_{Na} при $l = 3$ показана схематически на рис. 5. рина областей *1*, *2* и *3* определяется числом анионов каждого сорта , N_2^0, N_3^0) в единице объема.

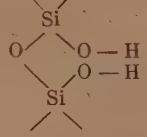
Кривые на рис. 2 и 4 не обнаруживают изломов. Поэтому следует устить, что сорта анионов l_i и l_{i+1} дают близкие по значениям вели- ы энергии связи, либо допустить непрерывное изменение энергии связи зменением степени заполнения поверхности ионами натрия.

Поскольку анионы в стекле связаны между собой в единый силикат- й скелет, прочность связи данного иона водорода с данным анионом кет изменяться при обмене большинства соседних ионов водорода на ы натрия или другие катионы. Такая замена может повлечь за собой еераспределение заряда в поверхности, которое будет оказывать влия- на прочность связи данного иона водорода со стеклом.

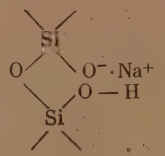
Согласно современным представлениям о структуре стекла [6] следует допускать существование в стекле неопределенных и определенных химических соединений. Наиболее типичным является состояние стекла, при котором основой его служат неопределенные химические соединения. В особых условиях в стекле образуются участки, соответствующие определенным химическим соединениям, например:



Соотношение между определенными и неопределенными соединениями зависит от состава стекла и условий его получения. В процессе подготовки стеклянного электрода к работе — вымачивании его (обычно в 0,1—1 N соляной кислоте) — образуется особый поверхностный слой, в котором ионы натрия замещены ионами водорода с образованием в составе как неопределенных, так и определенных соединений групп типа



которые мы будем обозначать, как $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H$ группы. В процессе замены ионов водорода в этих группах на ионы натрия изменяется характер связи: в группах типа $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H$ водород связан с кислородом гомеополярной связью, в группах типа $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O\cdot Na$ натрий связан ионной связью. В случае значительного заполнения поверхности ионами натрия водород в группах $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H$ будет испытывать действие дополнительных сил притяжения за счет возникновения отрицательного заряда в соседних группах, где водород замещен ионами натрия, например



(Можно провести аналогию между этим процессом и диссоциацией молекул многоосновных кислот, у которых появление отрицательного заряда в результате первой ступени диссоциации увеличивает прочность связи оставшихся протонов).

Указанные эффекты приводят к необходимости учета коэффициентов активности в стеклянной фазе. Отношение этих коэффициентов (α_i) определяется непосредственно из экспериментальной зависимости $E = f(pH)$ при рациональном выборе стандартного состояния. Использование представленных в таблице величин $K_i = K/\alpha_i$ позволяет пользоваться уравнением (1) в широком интервале pH, в том числе и в переходной области

Сравнение уравнений (9) и (12) при условии: $N_{Na} + N_H = 1$, показывает, что ществует однозначная зависимость между величинами K_i и $y = a_H / a_{Na}$:

$$\frac{1}{1 + (y / K_i)} = 1 + 0{,}666 \lg \frac{K}{K_i}. \qquad (16)$$

сожалению, эта зависимость дается в виде неявной функции, причем уравнение) не решается относительно K_i. Сднако поскольку точки для различных серий творов удовлетворительно укладываются на одну кривую в координатах: K_i и py е $py = -\lg y$), можно эмпирически подобрать уравнение, выражающее связь жду величинами K_i и y в известном интервале и с некоторой степенью приблиния. Разумеется, желательно подобрать уравнение по возможности простого вида.

Так, например, использование значений K_i, вычисляемых по уравнению

$$K_i = \left(\frac{9}{py - 10}\right) \cdot 10^{-12}, \qquad (17)$$

зволяет вычислить значения потенциала с точностью до нескольких милливольт бласти значений $py > 10$. При меньших значениях py справедливо неравенство $\gg K_i a_{Na}$, и потенциал стеклянного электрода вычисляется по уравнению

$$E = E_0 - \vartheta \text{ pH}, \qquad (18)$$

ляющемуся частным случаем уравнения (1).

Проведение таких вычислений для всех растворов, охарактеризованных в таблице, казывает, что среднее значение (по модулю) величин $\Delta = E_{рассч} - E_{эксп}$ составт 3,4 mV. Поскольку автор [1] указывает, что наибольшая возможная ошибка данных для потенциала стеклянного электрода может составлять не менее 5 mV, такое совпадение следует уже признать удовлетворительным. Использовавместо (17) более сложных уравнений приводит к более близкому совпадению.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что величина «константы» ионного обмена на стеклянм электроде является функцией от степени заполнения поверхности екла ионами натрия.

2. Вычислены отношения коэффициентов активностей ионов водорода натрия в стеклянной фазе.

3. Проведена попытка раздельного вычисления коэффициентов активсти ионов в стеклянной фазе на основании уравнения Гиббса—Дюгема.

4. На основании электрохимических данных Б. Н. Никольского и А. Толмачевой рассчитана количественно зависимость степени заполния поверхности стеклянного электрода ионами натрия от pH.

5. Высказаны предположения о причинах непостоянства константы нного обмена на стеклянном электроде в широком интервале pH.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
14. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

Б. П. Никольский, Журн. физ. химии, 27, 724, 1953.
Б. П. Никольский и Е. А. Матерова, Журн. физ. химии, 25, 1335, 1951.
А. Г. Васильев, Исследование стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов, Автореферат канд. дисс. Изд-во ХГУ, 1954.
O. D. Bonner, W. J. Argersinger, Jr, a. A. W. Davidson, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 1044, 1952.
O. D. Bonner A. W. Davidson a. W. J. Argersinger, Jr, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 1047, 1952.
А. А. Аппен Успехи химии, 21, 469, 1952.

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

III. ПРИВЕДЕННЫЙ ТОК ОБМЕНА И УРАВНЕНИЕ АНОДНО-КАТОДНОЙ ВОЛНЫ

А. Г. Стромберг

В работе [1] мы вывели уравнение анодно-катодной волны при наличии замедленной диссоциации комплексов в растворе. Из этого уравнения следует, что при наличии замедленной диссоциации комплексов на графике и координатах сила тока — потенциал должна получаться общая анодно-катодная волна с теоретическим угловым коэффициентом для обратимой диффузионной волны $0{,}059/z$ (z — число электронов, принимающих участие в электродном процессе). Но при наличии достаточно замедленной диссоциации комплексов (в отличие от диффузионной волны) катодный предельный ток уменьшается в γ раз, анодный предельный ток остается без изменения, а анодно-катодный потенциал полуволны сдвигается на величину $(0{,}059/z)\ \lg\gamma$ в сторону положительных потенциалов. Обобщая это математическое исследование, можно сделать вывод, что любые кинетические затруднения в доставке ионов к амальгамному капельному электроду, дополнительно к диффузии, не могут вызвать раздвижения анодной и катодной волн и изменить угловой коэффициент этих волн.

В следующей работе [2] мы показали, что при наличии замедленного разряда ионизации анодная и катодная волны должны иметь разные потенциалы полуволн, а угловые коэффициенты волн должны отличаться от теоретического значения для диффузионных волн. Различие анодного и катодного потенциалов полуволн зависит от концентрации ионов и атомов металла и от величины тока обмена. Угловые коэффициенты анодной и катодной волн и относительный сдвиг потенциалов полуволн (от значения обратимого потенциала полуволны) зависят от коэффициентов разряда (α) и ионизации (β).

Эти теоретические соображения частично уже получили опытное подтверждение в ряде наших экспериментальных работ [3—6]. В работе А. Г. Стромберга и А. И. Зелянской [3], а также в некоторых других работах [7, 8], экспериментально установлено, что на амальгамном капельном электроде, погруженном в раствор ионов того же металла, наряду с общими анодно-катодными волнами в ряде случаев получаются раздельные анодные и катодные волны с угловыми коэффициентами больше теоретического $0{,}059/z$. Эти случаи находят себе удовлетворительное объяснение в предположении о достаточной замедленности электродного процесса. В работах А. Г. Стромберга [4, 5] экспериментально установлено, что в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ происходят раздвоение обратимой анодно-катодной волны и изменение углового коэффициента волн. В работе [5] показано, что влияние поверхностно-активных веществ находит себе удовлетворительное объяснение в предположении, что эти вещества, адсорбируясь на поверхности, замедляют скорость разряда — ионизации. В работе А. Г. Стромберга и А. З. Брайниной [6] экспериментально установлена связь между стационарным потенциалом и током заряжения амальгамного капельного электрода. Эти опытные данные также объяснены на основе теории замедленного разряда ионизации.

Целью данной работы является дальнейшее развитие теоретических соображений, изложенных в работе [2]. Вводятся понятия приведенного тока обмена и отклонения от обратимости, и устанавливается связь между ними. Выясняется влияние величины приведенного тока обмена на вид графиков поляризационных кривых в различных координатах, употребляемых в практической работе.

НОРМАЛЬНЫЙ И ПРИВЕДЕННЫЙ ТОК ОБМЕНА

Полагаем, что амальгамный капельный электрод погружен в раствор, держащий ионы того же металла и избыток индифферентного электро-та. Кроме того, во всех математических выкладках этой работы, так же к и ранее [2], принимаем следующие упрощающие предположения: замедленными стадиями электродного процесса являются только до-авка вещества к электроду и процесс разряда ионизации; 2) замедлен-сть доставки вещества связана только с диффузией; 3) отсутствуют тан-ициальные движения поверхности электрода; 4) комплексные ионы зряжаются непосредственно путем передачи электроду z электронов; отсутствует саморастворение металла; 6) ψ_1-потенциал* мал, и им можно енебречь; 7) активности заменяем концентрациями; 8) не учитывается менение во времени концентрации ионов и атомов металла у поверх-сти амальгамного капельного электрода, связанное с ростом во времени верхности электрода.

Введем понятия нормального и приведенного тока обмена. Из общих авнений теории замедленного разряда ионизации ([9], стр. 172 и др.) едует

$$i_0 = \vec{i} = \overleftarrow{i} = k_{\mathrm{I}}\, c_1 e^{-(\alpha/b')\varphi_{\mathrm{p}}} = k_{\mathrm{II}} c_2 e^{(\beta/b')\varphi_{\mathrm{p}}}, \qquad (1)$$

е i_0 — ток обмена, т. е. количество электричества, участвующее в элект-дной реакции в единицу времени при равновесном потенциале φ_{p}; $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ — орость разряда и ионизации; c_1 и c_2 — концентрации ионов металла в створе и атомов металла в амальгаме; k_{I} и k_{II} — константы скорости зряда и ионизации; φ_{p} — равновесный потенциал; α и β — коэффициенты зряда и ионизации ($\alpha + \beta = 1$); $b' = RT/zF$; z — число электронов, инимающих участие в электродном процессе на один ион металла.

Принимая во внимание термодинамическое выражение для электрод-го потенциала, после несложных преобразований получаем **

$$i_0 = j_0^0\, c_1^{\beta}\, c_2^{\alpha} \qquad (2)$$

$$j_0^0 = k_{\mathrm{I}}^{\alpha}\, k_{\mathrm{II}}^{\beta}, \qquad (3)$$

е j_0^0 — нормальный ток обмена. Как видно из формулы (2), нормаль-ий ток обмена — это ток обмена при концентрациях ионов металла в створе и атомов металла в электроде, равных единице (например, моль/л). Нормальный ток обмена не зависит от концентрации ионов атомов металла, но зависит от других факторов (от которых зависят нстанты k_{I} и k_{II}): от поверхности электрода, от природы металла, температуры и т. д.

В случае амальгамного капельного электрода целесообразно по сооб-жениям, приведенным ниже, заменить в выражении (2) концентрации и c_2 пропорциональными им диффузионными токами ($I_{\mathrm{к}}$ и $I_{\mathrm{а}}$):

$$i_0 = i_0^0\, I_{\mathrm{к}}^{\beta}\, I_{\mathrm{а}}^{\alpha}, \qquad (4)$$

---

* ψ_1 потенциал на расстоянии радиуса иона от поверхности электрода, несенный к потенциалу в середине раствора ([9], стр. 12, 35).

** В работе [2] уравнение (2) выведено нами другим путем. Следует отметить, о выражение (2) для зависимости тока обмена от концентрации ионов атомов приводится в книге ([9], стр. 173) при рассмотрении перенапряжения водо-да для частного случая $\alpha = \beta = 0{,}5$. В несколько ином виде эта зависимость вы-дится также Геришером [10].

где

$$\bar{i}_0^0 = \frac{i_0^0}{k_1^\beta k_2^\alpha} = \left(\frac{k_{\mathrm{I}}}{k_1}\right)^\beta \left(\frac{k_{\mathrm{II}}}{k_2}\right)^\alpha \quad (5)$$

(k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности в уравнении диффузионного тока Ильковича). Величину $\bar{i}_0^0$ можно назвать приведенным током обмена амальгамного капельного электрода. Из формулы (4) следует, что приведенный ток обмена — это ток обмена на амальгамном капельном электроде при таких концентрациях ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме, когда предельные токи равны единице. Из формулы (4) видно, что ток обмена является безразмерной величиной, т. е. он не зависит от размерности силы тока. Но ток обмена зависит от природы металла, от концентрации и природы индифферентного электролита, от температуры и от периода капания амальгамного капельного электрода*.

На первый взгляд, может показаться, что введение — понятия приведенный ток обмена — является нецелесообразным, так как эта величина зависит от условий работы капельного электрода (от коэффициентов диффузии ионов и атомов металла, от периода капания капилляра и др.). Однако при рассмотрении электродных процессов на амальгамном капельном электроде введение понятия приведенного тока практически очень удобно, так как величина приведенного тока обмена непосредственно характеризует необратимость электродного процесса на амальгамном капельном электроде.

Действительно, при достаточно малых токах обмена [2] мы имеем следующее простое соотношение между приведенным током обмена и разницей анодного и катодного потенциалов полуволн ($\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{ак}}$) или отклонением от обратимого потенциала полуволны анодного и катодного потенциалов полуволн ($\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{к}}$ и $\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{а}}$):

$$\lg \bar{i}_0^0 = -\frac{\alpha\beta}{b}\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{ак}} = -\frac{\alpha}{b}\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{к}} = -\frac{\beta}{b}\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{а}} \quad (6)$$

($\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{ак}} = \Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{к}} + \Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{а}}$). Из уравнения (6) видно, что отрицательный логарифм приведенного тока обмена (при достаточно малых токах обмена**) равен разнице анодного и катодного потенциалов полуволн, умноженной на коэффициент $\alpha\beta/b$ ($b = 2{,}3\,b'$; $\alpha + \beta = 1$). Разница анодного и катодного потенциалов полуволн является основной опытной величиной, характеризующей необратимость электродного процесса на амальгамном капельном электроде. Очень простая связь между величинами $\lg \bar{i}_0^0$ и $\Delta\varphi_{1/2\,\mathrm{ак}}$ в уравнении (6) является одним из доводов, оправдывающих использование в данной работе приведенного тока обмена.

Основное уравнение необратимой анодно-катодной волны, выведенное нами ранее [2], при подстановке приведенного тока обмена из уравнения

---

* Это следует из того, что константы скорости k_{I} и k_{II} пропорциональны средней поверхности амальгамного капельного электрода, а константы уравнения Ильковича пропорциональны характеристике капилляра. Отсюда из уравнения (5) получаем

$$i_0^0 = \bar{i}_0^0 \tau^{1/2}$$

Величину $\bar{i}_0^0$ можно назвать константой приведенного тока обмена на амальгамном капельном электроде.

** Максимальная величина приведенного тока обмена, при котором является справедливым соотношение (6), определяется уравнением (13) следующего раздела данной статьи при $\Delta\eta = 0{,}130/z$ и $i = {}^1/_2 I_{\mathrm{к}}$ (или $i = {}^1/_2 I_{\mathrm{а}}$). В частном случае при $I_{\mathrm{к}} - I_{\mathrm{а}} = I$; $\alpha = \beta = 0{,}5$ и $z = 2$ из формулы (14) получаем $(\bar{i}_0^0)_{\text{макс}} = 0{,}05$.

принимает следующий вид:

$$\frac{i}{i_0^0} = (I_к - i)\left(\frac{I_а}{I_к}\right)^{\alpha} e^{\alpha\eta/b'} - (I_а + i)\left(\frac{I_к}{I_а}\right)^{\beta} e^{-\beta\eta/b'}, \quad (7)$$

i — сила тока при поляризации η; $I_к$ и $I_а$ — катодный и анодный ·дельные токи. В этом уравнении при катодной поляризации нужно тать i и η положительными и при анодной поляризации — отрица-ьными.

При сравнении токов обмена, вычисленных разными методами и на ных электродах, удобнее всего вычислять плотность нормального тока ена, т. е. нормальный ток обмена, отнесенный к 1 см² поверхности ктрода. Из уравнения (5) получаем следующее выражение для вычис-ия плотности нормального тока обмена ($\bar{j}_0^0$) по приведенному току ена

$$\bar{j}_0^0 = \frac{\bar{i}_0^0}{S} = i_0^0 \frac{k_{D_1}^{\beta} k_{D_2}^{\alpha}}{5{,}1\,\tau^{1/2}} \frac{\text{мА л}}{\text{см}^2\ \text{моль}}, \quad (8)$$

k_{D_1} и k_{D_2} — константы катодного и анодного диффузионных токов равнении Ильковича; τ (сек.) — период капания; $\bar{S} = 0{,}0051\,(m\tau)^{2/3}$(см²) — дняя во времени поверхность амальгамного капельного электрода; мг/сек) — скорость вытекания амальгамы из электрода.

Из сравнения уравнений (6), (7) и (8) видно, что замена приведен-о тока обмена (i_0^0) на плотность нормального тока обмена ($\bar{j}_0^0$) при-а бы к усложнению уравнений (6) и (7) и введению в эти уравнения олнительного коэффициента $k_{D_1}^{\beta} k_{D_2}^{\alpha} / 5{,}1\,\tau^{1/2}$. Поэтому при исследо-ии уравнения (7) мы сочли целесообразным пользоваться величиной веденного тока обмена. Но в экспериментальных работах по изуче-электродных процессов на амальгамном капельном электроде сле-т наряду с численными значениями приведенных токов обмена при-ить также значения величин k_{D_1}, k_{D_2} * и τ для того, чтобы в случае бходимости можно было вычислить плотность нормального тока об-а по формуле (8).

ПРИВЕДЕННЫЙ ТОК ОБМЕНА И ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ОБРАТИМОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО ПРОЦЕССА НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Пусть отклонение поляризации ($\Delta\eta$) от обратимой поляризации ($\eta_{обр}$) клонение от обратимости) определяется соотношением:

$$\eta = \eta_{обр} + \Delta\eta. \quad (9)$$

После некоторых преобразований ** получим из уравнения (7) зависи-

---

* Константы диффузионного тока легко вычисляются из опытных поляриза-нных кривых по формулам:

$$k_{D_1} = I_к / L_к c_1 \text{ и } k_{D_2} = I_а / L_а c_2;$$

$= m^{2/3}\tau_к^{1/6}$ и $L_а = m^{2/3}\tau_а^{1/6}$ — характеристики амальгамного капельного электрода потенциалах φ_1 и φ_2, при которых измеряются соответственно предельные токи и иоды капания для анодной и катодной волн. Период капания (τ) несколько зави-от потенциала электрода. Поэтому при точных расчетах в формулу (8) вместо $\tau^{1/2}$ жно подставлять: $\tau_р^{2/3} / (\tau_к^{\beta}\tau_а^{\alpha})^{1/6}$ ($\tau_р$, $\tau_к$ и $\tau_а$ — периоды капания соответственно при новесном потенциале, при катодном и анодном потенциалах полуволн).

** Под обратимой поляризацией мы понимаем чисто концентрационную поляри-ию, когда лимитирующей стадией электродного процесса является только доставка ества к электроду. При обратимом процессе $\Delta\eta = 0$, $\eta = \eta_{обр}$ и $i_0^0 = \infty$. При этом овии получим из уравнения (7) соотношение:

$$e^{\eta_{обр}/b'} = \frac{I_к}{I_а}\frac{I_а + i}{I_к - i}.$$

мость между приведенным током обмена и отклонением поляризации от обратимого значения (отклонением от обратимости)

$$i_0^0 = \frac{B}{e^{\alpha x} - e^{-\beta x}}; \quad (x = \Delta\eta / b'), \tag{10}$$

где

$$B = \frac{i}{I_к - i}\left(\frac{I_к - i}{I_а + i}\right)^{\alpha} = \frac{i}{I_а + i}\left(\frac{I_а + i}{I_к + i}\right)^{\beta}. \tag{11}$$

В уравнении (10) нужно считать при катодной поляризации i и b' (B и x) положительными и при анодной поляризации — отрицательными.

Разлагая в ряд экспоненты в уравнении (10) при малых поляризациях, получим

$$i_0^0 = \frac{B}{x} = b' \frac{B}{\Delta\eta} \tag{12}$$

(при $x < 1/3$ или $\Delta\eta < 0{,}01/z$ ошибка меньше 1%).

Пренебрегая экспонентой в отрицательной степени в уравнении (10) при больших поляризациях, получим при катодной поляризации

$$\lg i_0^0 = \lg B - \frac{\alpha}{b}\Delta\eta \tag{13}$$

и при анодной поляризации

$$\lg i_0^0 = \lg B - \frac{\beta}{b}\Delta\eta \tag{13}$$

(при $x > 5$ или $\Delta\eta > 0{,}130/z$ ошибка меньше 1%).

Из уравнений (12) и (13) видно, что при малых поляризациях отклонение поляризации от обратимого значения пропорционально приведенному току обмена, а при больших поляризациях отклонение от обратимости линейно зависит от логарифма приведенного тока обмена. На рис. представлен график зависимости между логарифмом приведенного тока обмена и логарифмом отклонения от обратимости для частного случая $I_к = I_а = I$; $i = 1/2\, I$; $\alpha = \beta = 0{,}5$; $z = 2$. На рис. 2 и 3 приведены поляризационные кривые, вычисленные по уравнению (7) для этого частного случая при разных приведенных токах обмена. При этом номера точек на рис. 1 соответствуют номерам кривых на рис. 2,3. Из рис. 1 видно, что для увеличения отклонения от обратимости больше 0,1 V требуется очень сильное уменьшение приведенного тока обмена. Из рис. 2 видно, что при уменьшении приведенного тока обмена от 1 до 0,01 (кривые 4—7) анодная и катодные волны раздвигаются, причем форма их меняется

---

* Для этого частного случая вместо уравнений (12), (10) и (13) получаем (при 25°)

$$i_0^0 = \frac{0{,}0074}{\Delta\eta_{1/2}} \quad (\text{при } \Delta\eta_{1/2} < 0{,}001), \tag{*}$$

$$i_0^0 = \frac{0{,}578}{e^{x/2} - e^{-x/2}} \; (x = \Delta\eta_{1/2} / 0{,}0129), \tag{*}$$

$$\lg i_0^0 = -0{,}238 - \frac{\Delta\eta_{1/2}}{0{,}0592} \quad (\text{при } \Delta\eta_{1/2} > 0{,}06). \tag{*}$$

При этом

$$\Delta\varphi_{1/2\,ак} = 2\,(0{,}014 + \Delta\eta_{1/2})$$

и

$$i_0^0 = i_0 / I.$$

рис. 3 видно, что при $i_0^0 < 0{,}05$ анодная и катодная волны продол-от раздвигаться (по мере уменьшения тока обмена), но форма их не яется (кривые *8—10*).

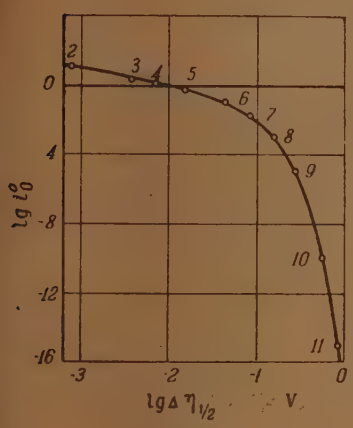


Рис. 1

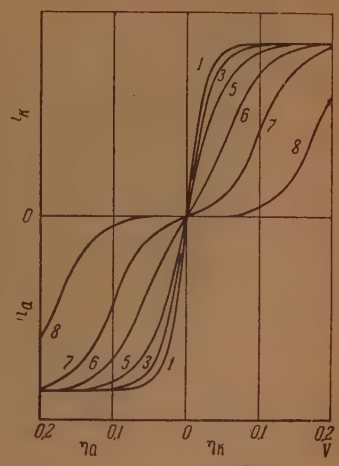


Рис. 2

Рис. 1. Теоретический вид зависимости между приведенным током обмена и отклонением от обратимости в логарифмических координатах. Графическое изображение формул (10), (12) и (13) для частного случая: $I_к = I_a = I$; $i = {}^1/_2\, I$; $\alpha = \beta = 0{,}5$; $z = 2$

Рис. 2. Необратимые анодно-катодные волны на амальгамном капельном электроде при разных приведенных токах обмена для частного случая (см. рис. 1)

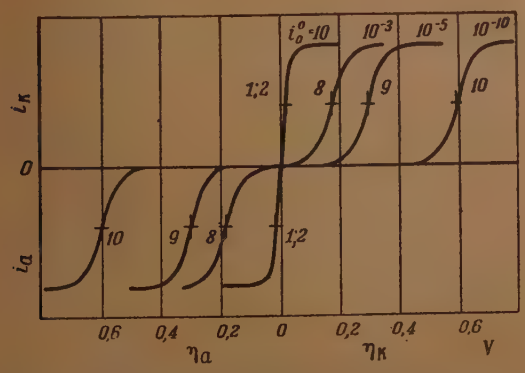


Рис. 3. Необратимые анодно-катодные волны на амальгамном капельном электроде при разных приведенных токах обмена для частного случая (см. рис. 1)

Из формулы (10) следует (см. также рис. 1, 2 и 3), что чем больше веденный ток обмена, тем меньше отклонение от обратимости. Услоися считать практически обратимым такой электродный процесс, для орого отклонение от обратимости при потенциале полуволны меньше 0,001 V. Наличие такого отклонения от обратимости невозможно за-

метить на опыте, так как оно меньше ошибок опыта при повторн поляризационных измерениях на амальгамном капельном электроде.

Подставляя в уравнение (12) $\Delta\eta = 0{,}001$ и $i = {}^1/_2 I_а$ (или $i = {}^1/_2 I$ получим максимальное значение приведенного тока обмена, при котор можно еще заметить необратимость электродного процесса на амал гамном капельном электроде (при 25° С):

$$(i_0^0\,а)_{макс} = \frac{25{,}8}{z\,(2\,I_к / I_а + 1)^{\beta}}\,,$$

$$(i_0^0\,к)_{макс} = \frac{25{,}8}{z\,(2\,I_а / I_к + 1)^{\alpha}}\,. \qquad (1$$

При этом величина отношения отклонений от обратимости для ано ной и катодной волн при данном приведенном токе обмена определяет соотношением [см. формулу (10)]

$$\frac{\Delta\eta_{1/2\,а}}{\Delta\eta_{1/2\,к}} = \frac{(2\,I_а / I_к + 1)^{\alpha}}{(2\,I_к / I_а + 1)^{\beta}} \qquad (1$$

(при $\Delta\eta < 0{,}01\,/\,z$). Из формулы (19) следует, что условие практическ обратимости не всегда может совпадать для анодной и катодной волн

УГЛОВОЙ КОЭФФИЦИЕНТ НЕОБРАТИМЫХ АНОДНО-КАТОДНЫХ ВОЛН НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАЗЛИЧНЫХ КООРДИНАТА

Уравнение обратимой** анодно-катодной волны в координат $v = \lg\frac{I_а + i}{I_к - i}$ и $\eta = \varphi_р - \varphi$ изображается прямой линией с угловым коэ фициентом $b = 0{,}059\,/\,z$ (при 25° С):

$$v = \lg\,(I_а / I_к) + \eta / b. \qquad (2$$

В случае необратимой волны график в координатах v и η изобр жается кривой линией и зависимость между v и η имеет более сложн характер:

$$v = \lg\frac{\frac{I_а}{I_к}\frac{1}{i_0^0} + \left(\frac{I_а}{I_к} + 1\right)\left(\frac{I_а}{I_к}\right)^{\alpha} e^{\alpha\eta/b'}}{\frac{1}{i_0^0} + \left(\frac{I_а}{I_к} + 1\right)\left(\frac{I_к}{I_а}\right)^{\beta} e^{-\beta\eta/b'}}\,. \qquad (2$$

На рис. 4 и 5 изображены графики необратимых анодно-катодн волн в координатах v и η при разных значениях i_0^0, $I_а / I_к$, α и β, выч сленные по формуле (21).

При больших значениях η из уравнения (21) получаем

$$v = \lg\left[i_0^0\left(\frac{I_а}{I_к} + 1\right)\left(\frac{I_а}{I_к}\right)^{\alpha}\right] + \frac{\alpha}{b}\,\eta \quad (\eta \gg 0). \qquad (2$$

---

* Например, при $i_0^0 = 0{,}91$, $I_а / I_к = 100$, $\alpha = \beta = 0{,}5$ и $z = 2$ получа $\Delta\eta_{1/2\,к} = 0{,}001$ V, но $\Delta\eta_{1/2\,а} = 0{,}014$ V. Для рассмотренного выше частного случ ($I_а = I_к = I$; $\alpha = \beta = 0{,}5$; $z = 2$ и $i = {}^1/_2\,I$) получаем из формулы (18)

$$(i_0^0)_{макс} = \frac{i_0}{I} = 7{,}4.$$

** Уравнение обратимой анодно-катодной волны получается из уравнения необратимой волны при условии $i_0^0 = \infty$.

Таким образом, при $\eta \gg 0$ угловой коэффициент кривой в координатах v и η стремится к значению b/α (и при $\eta \ll 0$ к b/β). Эти предельные прямые изображены на рис. 4 и 5 пунктирными линиями. К этому выводу из других теоретических соображений приходит в своей работе также и Токштейн [7].

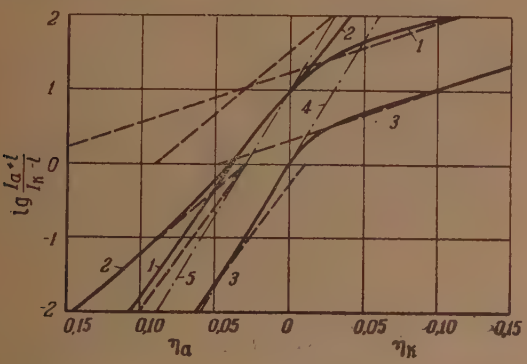


Рис. 4. График основного уравнения (7) необратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде в координатах $\lg \frac{I_a+i}{I_k-i}$ и η [см. уравнение (21)] при одинаковом приведенном токе обмена $i_0^0 = 1{,}0$ ($z = 2$), но при разных I_a/I_k, α и β; *1* — $I_a/I_k = 10$, $\alpha = 0{,}2$, $\beta = 0{,}8$; *2* — $I_a/I_k = 10$, $\alpha = 0{,}5$, $\beta = 0{,}5$; *3* — $I_a/I_k = 1$; $\alpha = 0{,}2$, $\beta = 0{,}8$; *4* и *5* — обратимые анодно-катодные волны; *4* — $i_0^0 = \infty$, $I_a/I_k = 1$; *5* — $i_0^0 = \infty$, $I_a/I_k = 10$

В частном случае при $I_a/I_k = 1$, $\alpha = \beta = 0{,}5$ и $z = 2$, изображенном на рис. 5, все кривые при разных приведенных токах обмена пересекаются в одной точке при $v = 0$ и $\eta = 0$, а при больших катодных и анодных поляризациях ($\eta \gg 0$ и $\eta \ll 0$) их угловые коэффициенты стремятся к значению $2b$*.

---

* В этом частном случае вместо уравнений (21) и (22) получаем

$$v = \lg \frac{\frac{1}{i_0^0} + 2e^{y}}{\frac{1}{i_0^0} + 2e^{-y}} \quad (y = \eta / 2b') \tag{23}$$

$$v = \lg 2i_0^0 + \eta / 2b \quad (\text{при } \eta \gg 0 \text{ и } \eta \ll 0). \tag{24}$$

Угловой коэффициент касательной к кривой в координатах v и η равен

$$\frac{dv}{d\eta} = \frac{1}{b^*} = \frac{1}{b} \frac{\frac{1}{i_0^0}(e^{y} - e^{-y}) + 4}{\left(\frac{1}{i_0^0}\right)^2 + \frac{2}{i_0^0}(e^{y} - e^{-y}) + 4}$$

при $\eta = 0$

$$\frac{1}{b^*} = \frac{1}{b} \frac{4}{(1/i_0^0)^2 + 4}.$$

В координатах $w = \lg \frac{i}{I_к - i}$ и η уравнение катодной волны на амальгамном капельном электроде изображается в общем случае кривой линией

$$w = \lg \frac{e^{\alpha\eta/b'} - e^{-\beta\eta/b'}}{\frac{1}{i_0^0}\left(\frac{I_к}{I_а}\right)^{\alpha} + \left(\frac{I_к}{I_а} + 1\right) e^{-\beta\eta/b'}}, \quad (7)$$

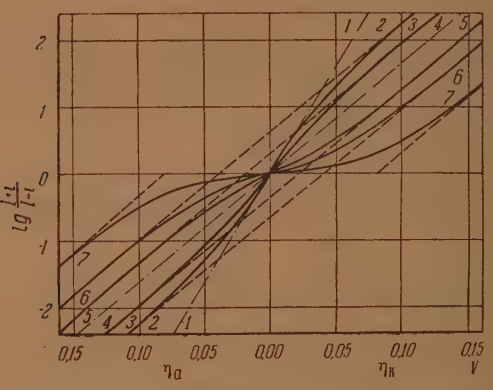


Рис. 5. График основного уравнения (7) необратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде в координатах $\lg \frac{I_а + i}{I_к - i}$ и η [см. уравнение (21)], но при разных значениях приведенного тока обмена и при условии: $I_а = I_к = I$; $\alpha = \beta = 0{,}5$; $z = 2$; кривая *1* — $i_0^0 = \infty$; *2* — $i_0^0 = 2{,}4$; *3* — $i_0^0 = 1{,}1$; *4* — $i_0^0 = 0{,}5$; *5* — $i_0^0 = 0{,}23$; *6* — $i_0^0 = 0{,}10$; *7* — $i_0^0 = 0{,}024$

и только при достаточно больших значениях η зависимость w от η в координатах w и η изображается прямой линией:

$$w = \lg i_0^0 \left(\frac{I_а}{I_к}\right)^{\alpha} + \frac{\alpha}{b}\eta. \quad (8)$$

При этом угловой коэффициент этой прямой при большей катодной поляризации равен b/α [как видно из уравнения (26)] и при большей анодной поляризации равен b/β.

На рис. 6 изображен график уравнения (25) катодной волны в координатах w и η для частного случая $I_а/I_к = 1$; $\alpha = \beta = 0{,}5$ и $z = 2$

---

* В этом частном случае вместо уравнения (25) и (26) получаем

$$w = \lg \frac{e^{y} - e^{-y}}{\frac{1}{i_0^0} + 2e^{-y}} \quad (y = \eta / 2b')$$

и

$$w = \lg i_0^0 + \eta / 2b \quad (\text{при } \eta \gg 0),$$

з рисунка видно, что чем меньше приведенный ток обмена, тем при меньшем η кривая линия переходит в прямую.

Таким образом, из уравнений (21) и (25), а также из рис. 4, 5 и 6 ідно, что в общем случае при относительно небольших поляризациях

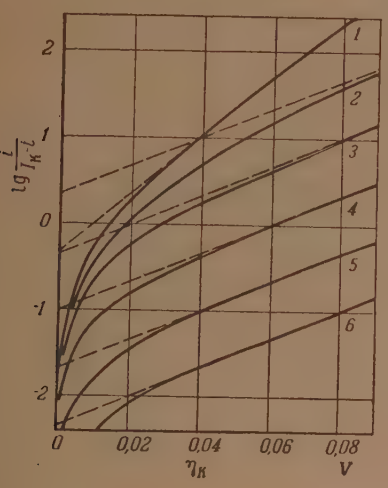


Рис. 6. График основного уравнения (7) необратимой анодно-катодной волны на амальгамном капельном электроде в координатах $\lg \frac{i}{I_к - i}$ и η [см. уравнение (25)] при разных значениях приведенного тока обмена и при условии $I_а = I_к = I$; $\alpha = \beta = 0{,}5$; z 2; *1* — $i_0^0 = \infty$; *2* — $i_0^0 = 2{,}2$; *3* — $i_0^0 = 0{,}46$; *4* — $i_0^0 = 0{,}10$; *5* — $i_0^0 = 0{,}021$; *6* — $i_0^0 = 0{,}0046$

рафики в координатах $v - \eta$ и $w - \eta$ изображаются кривыми линиями, угловой коэффициент касательной к этим кривым является сложной ункцией от приведенного тока обмена, предельных токов и поляризации.

ВЫВОДЫ

1. Введено понятие приведенного тока обмена. Приведенный ток обмена посредственно характеризует необратимость электродного процесса на альгамном капельном электроде. Установлена связь между приведенм током обмена и плотностью нормального тока обмена.

2. Введено понятие отклонения от обратимости. Установлена связь жду приведенным током обмена и отклонением от обратимости.

3. Введено понятие практической обратимости электродных процессов амальгамном капельном электроде. Установлено минимальное значение иведенного тока обмена, при котором электродный процесс является актически обратимым.

гловой коэффициент касательной к кривой в координатах w и η равен

$$\frac{dw}{d\eta} = \frac{1}{b^*} = \frac{1}{2b} \frac{\frac{1}{i_0^0}(e^{v} + e^{-v}) + 4}{(e^{v} - e^{-v})\left(\frac{1}{i_0^0} + 2e^{-v}\right)}.$$

4. Проведено математическое исследование вида графиков поляризационных кривых необратимых электродных процессов на амальгамном капельном электроде в координатах $\lg \frac{I_а + i}{I_к - i} - \eta$ и $\lg \frac{i}{I_к - i} - \eta$ при разных значениях приведенного тока обмена. Показано, что, как правило, эти графики изображаются кривыми линиями.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
22. I. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 27, 1287, 1953.
2. А. Г. Стромберг, Журн. физ. химии, 29,, 409, 1955.
3. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Труды Комиссии по аналит. химии, IV (VII), 1952.
4. А. Г. Стромберг и М. С. Гутерман, Журн. физ. химии, 27, 1993, 1953.
5. А. Г. Стромберг и Л. С. Загайнова, ДАН, 97, 101, 1954.
6. А. Г. Стромберг и А. З. Брайнина, ДАН, 97, 863, 1954.
7. A. Tockstein, Coll. Czech. Chem., 16, 101, 1951.
8. N. Furman a. W. Cooper, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 5667, 1950.
9. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
10. H. Gerischer, Zs. phys. Chem., 202, 292, 1953.

КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ I ОКСАЛАТОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

И. А. Миркин и В. С. Колтунов

Тропесс окисления щавелевой кислоты и оксалатов в растворе азотной ıоты до сих пор мало изучен.

Имеющиеся в литературе данные об этой реакции указывают лишь на то, что ость ее очень мала даже при температуре кипения, но увеличивается с введением ıтвор солей марганца [1, 2], железа, уранила [3] и палладия [4]. О стехиометрии ıарной реакции имеются противоречивые и сомнительные сведения. Так, по ıию Балло [5], Конинка и Рейно [6] восстановление азотной кислоты щавелевой ıсходит до двуокиси азота, тогда как Вилье [1] и Бенрат [3] нашли, что продуктом ı восстановления является даже свободный азот.

Что касается кинетики этой реакции, то, если не считать весьма ориентировочных ıов Мёрнера [7], она совершенно не исследована.

Целью настоящей работы и было, по возможности, восполнить отме- ıые пробелы в изучении кинетики реакции щавелевой кислоты с азот-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ıависимость скорости реакции от концентрации азотной и щавелевой кислот

Опыты проводились при 97° С (±0,2°) в колбе с градуированным горлом, что да- ı возможность наблюдать изменение объема раствора вследствие упаривания ıддерживать его на одном уровне.

За скоростью процесса окисления мы следили по уменьшению концентрации ща- ıвой кислоты с течением времени, определяемой титрованием 0,02 *N* раствором ıO₄*.

Для определения порядка реакции от- ıительно азотной кислоты была исследо- ı скорость реакции в интервале началь- ı концентраций HNO_3 от 0,1 до 12,7 ıь/л при одной и той же начальной кон- ıтрации щавелевой кислоты (около 0,45 ıь/л) по методу Вант-Гоффа.

Порядок реакции относительно щаве- ıой кислоты определялся по тому же мето- Для этого была исследована зависимость ıости реакции от концентрации щавеле- ı кислоты (в интервале исходных кон- ıтраций от 0,2 до 1 моль/л) при неизмен- ı концентрации азотной кислоты (8 ıь/л).

По полученным данным были постро- ı кинетические кривые (концентрация ıелевой кислоты — время) и графически ıи определены величины истинной ско- ıти реакции. Ошибка в определении ско- ıти указанным методом не превышала, ı нашим наблюдениям 5%.

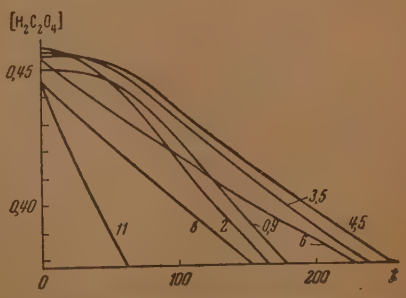


Рис. 1. Изменение концентрации $H_2C_2O_4$ в течение опыта. $[H_2C_2O_4]$ — концентрация щавелевой кислоты в моль/л; *t* — время от начала опыта в минутах. Числа у кривых показывают начальные концентрации азотной кислоты в моль/л

Было установлено, что исследуıая реакция действительно имеет ıдукционный период (~ 60—70 мин.), длительность которого умень- ıется с ростом концентрации азотной кислоты (рис. 1). В конце индукцион-

* Многочисленными контрольными определениями щавелевой кислоты путем ıдварительного осаждения оксалата кальция было показано, что продукты реакции ıNO₂) практически не мешают непосредственному оксидиметрическому определению ıвелевой кислоты в пробах, так как их концентрации, повидимому, очень малы.

ного периода скорость реакции достигает максимального значения и з
тем постепенно падает по мере падения концентраций реагентов. В свя
с наличием индукционного периода величины скорости реакции, прив
денные в таблицах, определены после окончания индукционного период
именно, при концентрации щавелевой кислоты 0,4 моль/л (если начальна
концентрация $H_2C_2O_4$ была ~0,45 моль/л).

Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость скорости реакции от концентрации азотной кислоты при 97° С

Начальная концентрация реагентов, моль/л		Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} \cdot 10^5$	Начальная концентрация реагентов, моль/л		Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} \cdot 10^5$
HNO_3	$H_2C_2O_4$		HNO_3	$H_2C_2O_4$	
0,1	0,449	9	3,5	0,445	41
0,1	463	10	4,5	449	37
0,25	460	26	4,5	452	35
0,25	465	26	6,0	450	32
0,45	425	36	6,0	453	32
0,45	448	34	8,0	440	42
0,45	453	36	8,0	441	45
0,9	459	59	8,0	445	44
0,9	458	58	8,0	440	44
1,0	432	63	9,78	447	69
1,5	460	68	9,78	438	72
1,5	468	66	11,0	462	94
2,0	450	59	11,0	446	96
2,5	432	50	12,7	420	126
2,5	440	50	12,7	431	130
3,5	456	39	—	—	—

Таблица 2

Зависимость скорости реакции от концентрации щавелевой кислоты при 97° С в 8*М* HNO_3

Начальная концентрация $H_2C_2O_4$, моль/л	Концентрация $H_2C_2O_4$, при которой определена скорость реакции, моль/л	Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} \cdot 10^5$
0,196	0,19	20
0,200	0,19	21
0,440	0,40	42
0,445	0,40	44
0,440	0,40	44
0,441	0,40	45
0,664	0,69	82
1,004	1,00	153
1,006	1,00	153

Данные табл. 1 показывают, что скорость реакции окисления щаве
вой кислоты азотной является сложной функцией концентрации азот
кислоты: в интервале концентрации HNO_3 от 0,1 до 1,5 моль/л скоро
реакции растет с увеличением концентрации кислоты, затем с ростом к
центрации кислоты падает, достигая минимума при 6*М* HNO_3, и снова у
личивается при дальнейшем увеличении концентрации азотной кис
ты. Соответственно этому, по отношению к азотной кислоте формаль
порядок реакции, определенной по методу Вант-Гоффа, оказался пе
менной величиной, зависящей от концентрации азотной кислоты.

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, что скорость реакции личивается приблизительно пропорционально концентрации щавеле- кислоты. Поэтому можно думать, что исследованная реакция — пер- о порядка относительно щавелевой кислоты. Наблюдающееся отклоне- от прямой пропорциональности в области концентраций щавелевой лоты 0,6—1 моль/л, которое нельзя объяснить ошибками эксперимента, одит свое объяснение в сложной зависимости скорости реакции от центрации азотной кислоты.

Влияние продуктов реакции на скорость

Наличие индукционного периода и переменный порядок реакции от- ительно азотной кислоты указывают на то, что в ходе реакции образуют- промежуточные продукты с повышенной реакционной способностью. ним из таких продуктов, повидимому, является азотистая кислота, слительное действие которой, как известно, проявляется быстрее, чем ствие азотной кислоты.

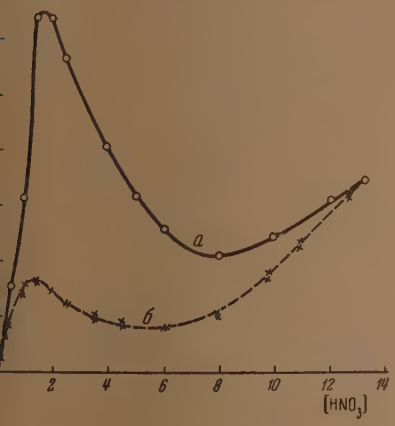


Рис. 2

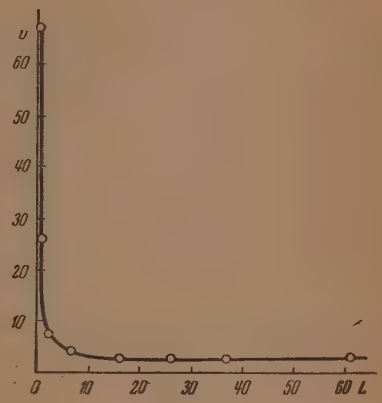


Рис. 3

. 2. Зависимость скорости реакции от концентрации азотной кислоты: v — ско- ть реакции в моль/л мин. $\cdot 10^5$; $[HNO_3]$ — исходная концентрация азотной кис- лоты в моль/л; *а* — в открытых сосудах, *б* — в запаянных ампулах

3. Изменение скорости реакции при удалении газообразных продуктов из раствора. скорость реакции в моль/л мин. 10^5; L — скорость тока углекислого газа в л/час. Концентрация HNO_3 1,5 моль/л. Температура 97° С

Для проверки этого предположения мы провели опыты в запаянных улах, т. е. в условиях, когда продукты разложения азотистой кисло- — окислы азота — по мере их образования могли оставаться в рас- ре и тем самым замедлить процесс термического разложения азоти- й кислоты по схеме:

$$2HNO_2 \rightarrow H_2O + NO + NO_2.$$

И действительно, скорость окисления щавелевой кислоты азотной ки- той в запаянных ампулах значительно выше, чем в открытых сосудах, это видно из сравнения кривых, приведенных на рис. 2, хотя вид за- имости скорости реакции от концентрации азотной кислоты в основном, ранился прежний.

Соответственно этому, при пропускании через реагирующий раствор M HNO_3 и 0,45M $H_2C_2O_4$) тока инертного газа (очищенной от приме-

сей углекислоты), удаляющего окислы азота, скорость реакции р уменьшается (рис. 3).

Характерно, однако, что даже при очень больших скоростях тока реакция полностью не останавливается; как видно из рис. 3, начиная которой скорости газа, скорость реакции становится постоянной велич не зависящей от скорости газа. Это позволяет предположить, что в условиях достигается практически полное удаление азотистой кис и окислов азота из раствора, а наблюдающаяся скорость реакции ставляет собой скорость непосредственного взаимодействия щаве и азотной кислот.

Состав газообразных продуктов и стехиометрия реакции

Нами был исследован также состав газа, отходящего из реагиру го раствора оксалата натрия и азотной кислоты, в зависимости от кон рации азотной кислоты (в интервале от 1,5 до 12 моль/л) при одних же начальных концентрациях оксалата натрия (1 моль/л).

Анализ газа производился следующим образом. Сначала в нем делялась двуокись азота поглощением в серной кислоте (уд. вес с последующим титрованием образовавшейся нитрозилсерной кис перманганатом калия по Лунге [8]*. Затем удалялась углекислот сорбцией 33%-ным раствором KOH (NO в таком растворе практичес поглощается [9]).

Окись азота, оставшаяся в газе после сернокислотного и щело поглощения, определялась по разности объемов газа до и после поглощ NO в насыщенном растворе $FeSO_4$.

Так как углекислота, помимо поглощения в щелочи, частично п щалась и в серной кислоте [10], то ее пришлось определить по раз между общим объемом отобранной порции газа и суммой объемов других его компонентов и непоглощенного остатка.

Остаток газа, количество которого не превышало 2,5% от исход анализировался (в некоторых опытах) в аппарате для микрогазового лиза, подвергшись последовательно обработке крепкой щелочью, щ ным раствором пирогаллола и сжиганию на раскаленной платиновой волоке в атмосфере водорода.

Результаты газового анализа представлены в табл. 3.

Как видно из этих данных и как можно было ожидать, состав зависит от состава раствора, из которого он был отобран. При конце ции HNO_3 до 4—5 моль/л газ состоит почти исключительно из углекис и окиси азота (с очень небольшой примесью двуокиси азота); при б высокой концентрации HNO_3 содержание двуокиси азота быстро увел вается с ростом концентрации кислоты, а содержание окиси азота па

Повидимому, конечным продуктом основной реакции — окисл щавелевой кислоты азотной кислотой — являются углекислота и окись та, и, следовательно, реакция должна быть записана стехиометриче уравнением:

$$2HNO_3 + 3H_2C_2O_4 = 6CO_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Наличие же в газе двуокиси азота объясняется тем, что в достаточно центрированных растворах азотной кислоты окись азота может быть о лена до двуокиси по известной реакции (см. [11—13]):

$$NO + 2HNO_3 = 3NO_2 + H_2O.$$

Что реакция между щавелевой кислотой (или оксалатом) и азотной текает по схеме (1), было подтверждено нами непосредственным опре

* В присутствии NO двуокись азота поглощается в основном в виде N_2O_3. этому по количеству нитрозилсерной кислоты и по объему NO, оставшейся после се кислотного поглощения, можно определить содержание NO и NO_2 в исходной см хотя весьма приближенно.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов реакции (при 97° С) *

Начальная концентрация HNO_3, моль/л	Состав газа в объемных процентах						
	NO_2	NO	CO_2	Остаток газа	O_2	N_nO_m	N_2
1,5	0,1	7,9	89,8	2,1	—	—	—
2,0	0,2	9,0	89,9	—	0,04	0,07	0,79
3,5	0,8	19,0	79,5	—	0,01	0,09	0,60
5,0	2,1	20,3	75,7	1,9	—	—	—
6,5	6,0	17,7	74,6	1,7	—	—	—
8,0	11,1	15,1	72,5	—	0,01	0,06	1,23
10,0	24	11,7	63,5	0,8	—	—	—
12,0	36	7,6	55,4	1,0	—	—	—

* Приведенные данные представляют собой средние значения величин, полученных в двух и более параллельных опытах. Символом N_nO_m обозначены окислы азота, не поглотившиеся в H_2SO_4 и $FeSO_4$ и определенные сжиганием с водородом. Символом O_2—все, поглощенные в пирогаллоле; в этот счет входит и уменьшение объема из-за восстановления NO в N_2O.

Таблица 4

Стехиометрия реакции между $Na_2C_2O_4$ и HNO_3 (при 97° С)

Время от начала опыта, мин	Состав раствора, моль/л		Уменьшение концентрации реагентов, моль/л		Отношение стехиометр. коэфф.	
	HNO_3	$Na_2C_2O_4$	HNO_3	$Na_2C_2O_4$	опытн.	теорет.
—	0,920	0,454	—	—	—	—
306	0,487	0,276	0,433	0,178	2,44	2,66
783	0,193	0,157	0,727	0,297	2,45	2,66
—	0,930	0,455	—	—	—	—
298	0,486	0,278	0,444	0,177	2,51	2,66
776	0,188	0,160	0,742	0,295	2,52	2,66
—	1,042	0,458	—	—	—	—
277	0,592	0,281	0,450	0,177	2,54	2,66
615	0,284	0,156	0,758	0,302	2,54	2,66
—	1,507	0,445	—	—	—	—
314	0,942	0,227	0,565	0,218	2,59	2,66
691	0,608	0,104	0,899	0,341	2,64	2,66
				Средн.	2,54	2,66

нием изменения концентраций обоих компонентов за одинаковый промежуток времени. Опыты проводились в разбавленных растворах азотной кислоты, где основная реакция (1) не осложнена вторичными реакциями.

Как видно из табл. 4, совпадение опытных и теоретических данных удовлетворительное.

Таким образом, азотная кислота восстанавливается щавелевой кислотой до NO, а не до N_2 или N_2O. Небольшое содержание азота, найденное нами в газе, скорее всего, следует объяснить попаданием небольших количеств воздуха извне в ходе анализа.

О роли водородных ионов в кинетике реакции

Нами было показано, что, начиная с некоторой концентрации азотн кислоты, скорость реакции окисления щавелевой кислоты падает с рост концентрации азотной кислоты независимо от того, проводится ли реакц в открытых или закрытых сосудах.

Так как скорость реакции не может убывать с ростом концентрац реагирующего вещества, то мы должны допустить, что вместе с азотн кислотой в раствор вводится какой-то ингибитор реакции. Таким инги тором могли быть водородные ионы, источником которых является са азотная кислота.

Известно, что водородные ионы тормозят многие окислительно-восс новительные реакции, например окисление щавелевой кислоты хромо кислотой [14, 15] и солями двухвалентной ртути [16], окисление перек водорода иодной кислотой [17] и перманганатом калия [18], окисле закисного олова солями окиси железа [19]. Ингибиторное действие ионов проявляется также во многих реакциях окисления кислородом в духа [20, 21] и почти во всех реакциях окисления галогенами [22—2

Таким образом, предположение об ингибиторной роли H^+-ионов в ре ции между щавелевой и азотной кислотами вполне правдоподобно. Д проверки этого предположения мы исследовали влияние серной кислоты скорость реакции при одних и тех же исходных концентрациях щавеле и азотной кислот.

Полученные данные представлены в табл. 5.

Таблица

Влияние серной кислоты на скорость окисления щавелевой кислоты азотной кислотой в 1,5 *M* растворе при 97° С

Начальные концентрации реагентов, моль/л			Скорость реакции, $\frac{\text{моль}}{\text{л мин.}} \cdot 10^5$	Начальные концентрации реагентов моль/л			Скорос реакц $\frac{\text{моль}}{\text{л мин.}}$
HNO_3	$H_2C_2O_4$	H_2SO_4		$NaNO_3$	$H_2C_2O_4$	H_2SO_4	
1,5	0,460	—	68	1,5	0,425	0,08	86
1,5	0,468	—	66	1,5	0,440	0,08	87
1,5	0,455	0,42	53	1,5	0,458	0,21	90
1,5	0,459	0,42	55	1,5	0,441	0,21	92
1,5	0,458	0,84	46	1,5	0,456	0,42	96
1,5	0,457	0,84	47	1,5	0,456	0,42	96
1,5	0,460	1,68	36	1,5	0,460	0,84	80
1,5	0,460	1,68	38	1,5	0,450	0,84	85
1,5	0,456	2,51	26	1,5	0,461	1,25	64
1,5	0,461	2,51	26	1,5	0,454	1,25	68
				1,5	0,455	2,10	38
				1,5	0,453	2,10	39
				1,5	0,456	2,93	26
				1,5	0,452	2,93	28
				1,5	0,456	3,37	19

Как видно из этих данных, скорость реакции уменьшается с рос концентрации серной кислоты в растворе. Идентичность действия азот и серной кислот говорит о том, что в торможении реакции повинно то об что есть у обеих кислот, т. е. водородные ионы.

Данные табл. 5 показывают далее, что реакция ускоряется при зам азотной кислоты эквимолекулярным количеством нитрата натрия (одной и той же концентрации серной кислоты). Так как в первом слу концентрация H^+-ионов несомненно больше, чем во втором, а концен ция NO_3^--иона в обоих случаях одна и та же, то ускорение, вызванное

Таблица 6

висимость скорости окисления оксалата натрия от концентрации HNO_3 при 97°С

Начальная концентрация реагентов, моль/л		Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} \cdot 10^5$	Начальная концентрация реагентов, моль/л		Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} \cdot 10^5$
HNO_3	$Na_2C_2O_4$		HNO_3	$Na_2C_2O_4$	
0,25	0,463	0	3,5	0,449	50
0,25	0,466	0	3,5	0,447	54
0,45	0,464	0	4,5	0,447	41
0,45	0,464	0	4,5	0,450	44
0,75	0,460	40	6,0	0,459	35
0,9	0,450	60	6,0	0,468	34
1,0	0,445	68	8,0	0,443	40
1,0	0,448	68	8,0	0,449	38
1,3	0,456	82	9,0	0,448	46
1,3	0,457	82	11,0	0,453	70
1,5	0,450	82	11,0	0,450	69
1,5	0,447	83	12,7	0,423	105
2,5	0,447	80	12,7	0,453	98
2,5	0,464	77	—	—	—

Таблица 7

лияние Na_2SO_4 на скорость окисления $Na_2C_2O_4$ азотной кислотой в 1,5 *М* HNO_3 при 97°С

Концентрация Na_2SO_4=0 Концентрация Na^+-иона =0,9 г-ион/л			Концентрация Na_2SO_4=0,5 моль/л Концентрация Na^+-иона=1,89 г-ион/л		
Время от начала опыта, мин.	Концентрация $Na_2C_2O_4$ моль/л	Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} 5 \cdot 10^5$	Время от начала опыта, мин.	Концентрация $Na_2C_2O_4$ моль/л	Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} 5 \cdot 10^5$
—	0,450		—	0,445	
58	0,413	83	65	0,401	85
176	0,323		182	0,309	
308	0,246		314	0,236	

Таблица 8

Зависимость скорости окисления щавелевой кислоты в присутствии 0,0056 моль/л $Mn(NO_3)_2$ от концентрации HNO_3 при 97°С

Начальные концентрации реагентов, моль/л		Скорость реакции, $\frac{моль}{л\ мин.} \cdot 10^5$
HNO_3	$H_2C_2O_4$	
0,3	0,450	950
0,35	0,451	1250
0,5	0,450	1450
0,7	0,449	1400
1,0	0,451	1150
2,0	0,452	430
2,5	0,440	340
4,5	0,425	250
8,0	0,420	240
11,0	0,430	310

меной азотной кислоты нитратом, нельзя объяснить иначе, как то уменьшением концентрации H^+-ионов.

Правильность этого вывода подтверждается также ускорением реак наблюдаемым при замене щавелевой кислоты оксалатом натрия (ср. ные табл. 6 с данными табл. 1).

Ускорение реакции при введении $NaNO_3$ и $Na_2C_2O_4$ нельзя припи каталитическому действию иона Na^+, так как сульфат натрия не уско реакции (табл. 7).

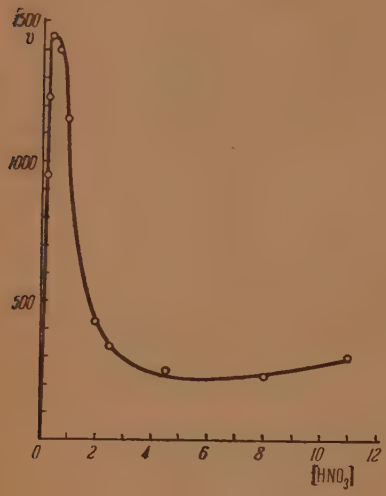


Рис. 4

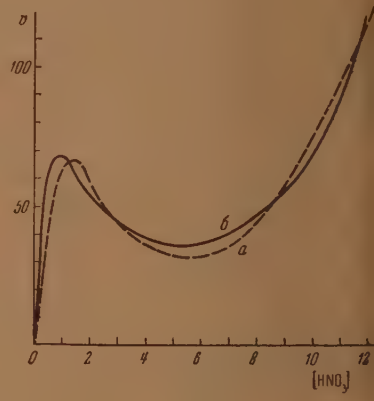


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости реакции от концентрации HNO_3 в присут 0,0056 моль/л $Mn(NO_3)_2$ при 97° С; v — скорость реакции в моль/л мин [HNO_3] — исходная концентрация азотной кислоты в моль/л

Рис. 5. Сравнение опытных и расчетных данных о зависимости скорости реакции м щавелевой и азотной кислотами от концентрации азотной кислоты при 97° С. скорость реакции в моль/л мин. 10^5; [HNO_3] — исходная концентрация аз кислоты в моль/л; *а* — опытные данные; *б* — рассчитанные по уравнению (

Характер зависимости скорости окисления щавелевой кислоты азо от концентрации азотной кислоты в присутствии катализатора (нит марганца) такой же, как и для реакции без добавки катализатора. Ин словами, ингибиторное действие H^+-ионов проявляется также и в при ствии катализатора. Более того, здесь оно сказывается в большей степ чем в его отсутствие (табл. 8 и рис. 4).

В соответствии с ролью H^+-ионов как ингибитора реакции окисл щавелевой кислоты азотной кислотой находится найденное нами а рическое уравнение, связывающее скорость реакции в открытых сос (после индукционного периода) с концентрациями $H_2C_2O_4$, HNO_3 и H^+ нов:

$$-\frac{d\,[H_2C_2O_4]}{dt} = \frac{0{,}0029\,[H_2C_2O_4]\,[HNO_3]}{0{,}7 + [H^+]^2},$$

где [$H_2C_2O_4$] и [NHO_3] — аналитические концентрации реаген [H^+] — рассчитанная концентрация H^+-ионов в реагирующем раств

Это уравнение удовлетворительно передает опытную закономерно что видно из сопоставления кривых, приведенных на рис. 5.

Правда, отклонение рассчитанных величин скорости реакции от опытных некоторых концентраций HNO_3 превышает ошибку эксперимента, ако это, возможно, связано с отсутствием точных данных о степенях социации азотной кислоты в водных растворах. Мы пользовались дан-ми, приведенными Юнгом и Блацем [28], точность которых, по при-нию авторов, невелика.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика окисления щавелевой кислоты азотной кисло- в водном растворе при 97° С в интервалах концентраций от 0,1 до моль/л HNO_3 и от 0,2 до 1 моль/л $H_2C_2O_4$.

2. Найдено, что эта реакция — первого порядка относительно щавеле- кислоты.

3. Установлено, что скорость реакции окисления щавелевой кислоты ной является сложной функцией концентрации азотной кислоты в рас-ре: с увеличением концентрации HNO_3 от 0,1 до 1,5 моль/л скорость кции увеличивается, затем с ростом концентрации азотной кислоты ает, достигая минимума в растворе 6 M HNO_3, и снова увеличивается остом концентрации кислоты.

4. Исследованная реакция — автокаталитическая: в начале нее наблю-ся индукционный период, длительность которого уменьшается с рос- концентрации азотной кислоты. Показано, что процесс индукции словлен накоплением азотистой кислоты в растворе, катализирующей реакцию.

5. Скорость реакции между щавелевой и азотной кислотами в отсутствие тистой кислоты, вероятно, очень мала, но она не равна нулю.

6. Установлен состав газообразных продуктов реакции в зависимости концентрации HNO_3 в растворе. В области разбавленных растворов O_3 газ состоит почти исключительно из CO_2 и NO; в области более ких концентраций HNO_3 в газе появляется двуокись азота, содержание рой увеличивается с ростом концентрации HNO_3. Присутствие в газе окиси азота объяснено вторичным окислением окиси азота азотной кис-ой.

7. По данным газового анализа и по уменьшению концентраций обоих ентов за одинаковый промежуток времени установлено стехиометри-ое уравнение (1) основной реакции.

8. Добавка серной кислоты в раствор 1,5 M HNO_3 и 0,45 M $H_2C_2O_4$ при-т к замедлению реакции окисления щавелевой кислоты азотной, а за- азотной кислоты нитратом натрия в присутствии серной кислоты замена щавелевой кислоты оксалатом натрия в присутствии азотной, водит к ускорению этой реакции.

9. Характер зависимости скорости реакции окисления щавелевой оты азотной от концентрации HNO_3 сохраняется при замене щавелевой оты оксалатом натрия и при введении в раствор катализатора (ни-а марганца).

10. Характер этой зависимости является следствием тормозящего дей-я водородных ионов на процесс окисления щавелевой кислоты азот-кислотой.

11. Скорость реакции (после окончания индукционного периода) летворительно описывается эмпирическим уравнением (3).

Поступила
23.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

. Villiers, C. R., 124, 1349, 1897.
. Hauser u. F. Wirth, Zs. ang. Chem., 22, 484, 1909.
. Benrath, Journ. Prakt. Chem. (2), 86, 336, 1912.
. Scagliarini, G. B. Ceroni, Gazz. chim. Ital. (II), 46, 51, 1916.
. Ballo, Ber., 17, 6, 1884.
. Coninck et Raynaud, Bull. Soc. Chim. de France, (4), 9, 301, 1910.

7. C. Mörner, Zs. Physiol. Chem. (Hoppe — Sayler's) 95, 267, 1915.
8. Ф. Тредвел, Курс аналитической химии, т. 2, ГОНТИ, 1931.
9. A. Kluge u. H. Lehmann, Zs. anal. chem., 132, 328, 1951.
10. C. Bohr, Zs. Physik. Chem. A, 71, 47, 1910.
11. Е. Г. Седашева, Кинетика восстановления окисью азота азотной кисл Автореферат канд. диссертации, Харьков, Политехнич. ин-т, 1951.
12. C. L. Burdick a. E. S. Freed, Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 1921.
13. E. Abel, H. Schmid u. Stein, Zs. Elektroch., 36, 692, 1930.
14. N. Dahr, Journ. chem. Soc. 111, 707, 1917.
15. H. C. S. Snethlage, Rec. Trav. chim. Pays-Bas., 59, 111, 1939.
16. K. Weber, Zs. Physik, Chem. B., 25, 365, 1934.
17. E. Abel, Monatshefte, f. Chem. 80, 585, 1949.
18. К. Бейли, Торможение реакций, ГОНТИ, 1940, стр. 366.
19. R. A. Robinson a. N. H. Law, Trans. Farad. Soc., 31, 899, 1935.
20. Е. М. Михельсон, Журн. общ. химии, 1, 905, 1931.
21. Ф. Маршак и Д. Степанов, Журн. общ. химии 5, 289, 1935.
22. M. Roloff, Zs. Physik. Chem., A., 13, 327, 1894.
23. E. Josefowicz, Roczniki chemji, 8, 123, 1928.
24. R. O. Griffith, A. McKeown a. A. G. Winn, Trans. Farad. 28, 107, 518, 752, 1932.
25. W. C. Bray, Journ. Phys. chem., 9, 578, 1905; Journ. Amer. Chem. Soc. 1251, 1923; Chem. Rev., 10, 161, 1932.
26. E. Abel, Zs. Elektroch., 14, 598, 1908; Monatshefte, f. Chem. 178, 1948.
27. T. C. James a. J. J. Sudborough, Trans. Chem. Soc., 91, 1037, 1
28. T. Young a. L. Blatz, Chem. Rev., 39, 333, 1946; 44, 93, 1949.

К ТЕОРИИ ЦВЕТНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. I

Б. И. Степанов

Несмотря на то что зависимость между химическим строением и окраской органических соединений стала предметом обсуждения уже с момента создания А. М. Бутлеровым теории строения последних [1], проблема эта и до сего времени продолжает привлекать внимание исследователей. Классические теории цветности (хромофорно-ауксохромная и хиноидная), возникшие в доэлектронный период развития органической химии, оказались не в состоянии справиться с чрезвычайным обилием фактического материала о поглощении света органическими веществами. Внедрение же в органическую химию электронных представлений, сулившее подвести твердый теоретический фундамент под учение о цветности органических веществ, вскоре свернуло на путь так называемой «теории резонанса», в плену у которой оказалось и это учение. Не владея, как правило, математическим аппаратом квантовой механики, химики-органики были лишены конкретных, модельных представлений, со времен А. М. Бутлерова всегда составлявших отличительную особенность их теоретических обобщений. И если в недрах классической органической химии на основе модельных представлений зародились такие понятия общего учения о строении вещества, как «химическое строение», «направленная валентность», «пространственное расположение атомов в молекуле», «асимметрический атом», «взаимное влияние атомов в молекуле» и другие, которые затем становились предметом теоретического истолкования со стороны физики и таким образом двигали вперед обе науки, то занесенная в органическую химию из физики «теория резонанса» не создала ни одного плодотворного и жизнеспособного представления. Особенно пагубно это отразилось на учении о цветности органических соединений, развитие которого затормозилось, по крайней мере, на полтора десятка лет. Поэтому попытка обобщить накопленные экспериментальные данные о поглощении света органическими веществами на основе конкретных представлений о химическом строении молекул и природе химической связи представляется законной и уместной *.

В настоящей статье рассматриваются вопросы о значении для цветности органических соединений таких факторов, как протяженность цепей сопряжения в их молекулах, наличие полярных заместителей и ионизация молекул.

СИСТЕМЫ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ

Как известно, причиной окраски является избирательное поглощение телом световых лучей определенной длины волны из падающего на него общего светового потока белого света. В свою очередь, избирательное по-

* В изложении вопросов теории цветности органических соединений мы будем опираться главным образом на идеи В. А. Измайльского [2], которые явились отправным пунктом дальнейшего развития данной области науки, и на принадлежащий А. И. Терениву [3] краткий очерк современного состояния данного вопроса, который хотя и выдержан в терминах «теории резонанса», но глубоко чужд ей по характеру трактовки излагаемых представлений и, на наш взгляд, является лучшим из имеющихся обзоров в этой области.

глощение является следствием специфической способности атомов и молекул поглощать лишь такие порции энергий, приобретение которых скачкообразно переводит запас внутренней энергии атомов и молекул с одного присущего им уровня на другой или, иначе, переводит их из стационарного в возбужденное состояние. Так как глаз человека способен воспринимать, световые и цветовые ощущения, т. е. действие фотонов лишь в узком интервале энергий от $2{,}5 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-12}$ эрг, то окрашенными кажутся нам тела, молекулы которых переходят из стационарного в возбужденное состояние от порций энергии (энергия возбуждения E) в пределах от 37 до 70 ккал/моль. Если $E > 70$ ккал/моль, то вещество поглощает в ультрафиолетовой части спектра (длины волн $\lambda < 400$ mμ), если $E < 37$ ккал/моль,— в инфракрасной части спектра ($\lambda > 760$ mμ).

Энергия, поглощаемая молекулой из светового потока, частично расходуется на увеличение энергии колебательного движения различных частей молекулы и вращательного движения ее в целом. Однако подавляющая часть поглощенной энергии затрачивается на возбуждение входящих в состав молекулы электронов. При этом электроны внутренних электронных слоев атомов не участвуют в поглощении света в видимой части спектра, так как возбуждение их требует порций энергии $10^3 - 10^6$ ккал/моль, соответствующих фотонам рентгеновых лучей. Энергия возбуждения электронов наружного электронного слоя (валентных электронов) значительно меньше, причем величина ее зависит от характера связи между атомами, осуществляемой этими электронами.

В молекулах органических соединений основными типами связей между атомами являются одиночные или простые, осуществляемые одной парой электронов, и двойные, осуществляемые двумя парами электронов. Между этими типами связей имеется существенное различие.

Пара электронов, осуществляющих одиночную связь между атомами (σ-электроны), образует единое электронное облако, симметричное относительно прямой, соединяющей эти атомы, причем наибольшая плотность электронного облака сосредоточена в промежутке между ними. В силу такого расположения σ-электроны прочно связаны со своими атомами и для перехода на более высокий энергетический уровень требуют довольно крупных порций энергии. Так, энергия возбуждения этана $CH_3 - CH_3$ составляет ~ 180 ккал/моль *, что соответствует поглощению в области длин волн ~ 155 mμ, т. е. в далеком ультрафиолете [4]. В далекой ультрафиолетовой части спектра, в области длин волн значительно меньше 200 mμ, поглощают световые лучи и другие органические соединения, обладающие только одиночными связями. Следовательно, σ-электроны, подобно электронам внутренних электронных слоев атомов, не принимают участия в поглощении света в видимой части спектра.

Совершенно иначе расположены электроны, осуществляющие вторые связи между атомами, соединенными двойной связью (π-электроны). Электронные облака, образованные ими, симметричны относительно прямых, перпендикулярных линии σ-связи, и имеют в сечении вид восьмерки, окружности которой расположены по обе стороны от этой линии. Внутри каждой из окружностей находятся места наибольшей плотности этих двойных электронных облаков, которая равна нулю на уровне линии σ-связи. Облака π-электронов соседних атомов перекрываются, образуя единые облака, расположенные по ту и другую стороны линии σ-связи. В силу своего расположения π-электроны гораздо подвижнее σ-электронов; в отличие от последних они могут выходить за пределы своего атома. Вследствие этого π-электроны требуют для перевода на более высокий энергетический уровень меньших порций энергий, чем σ-электроны. Так,

* Здесь и в дальнейшем энергии возбуждения вычислены на основании экспериментально полученных значений $\lambda_{макс}$.

гия возбуждения этилена $CH_2 = CH_2$ составляет ~ 150 ккал/моль, соответствует поглощению в области длин волн ~ 190 mμ [4], е. значительно ближе к видимой части спектра, чем в случае а.

Подвижность π-электронов особенно увеличивается в молекулах с сокенными двойными связями, так как здесь у них имеется возможность дения по цепочке таких связей вдоль всей молекулы, причем смеие происходит тем легче, чем длиннее цепочка. Вследствие этого ьшается энергия возбуждения молекул и максимум поглощения кс) смещается в длинноволновую часть спектра (табл. 1) [5].

Таблица 1

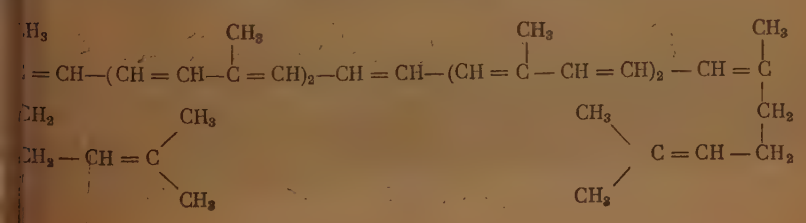
Полиены	E (ккал/моль)	$\lambda_{макс}$ (mμ)
диен $CH_2=CH—CH=CH_2$	129	217
триен $CH_2=CH—CH=CH—CH=CH_2$	108	260
тетраен $CH_2=CH—CH=CH—CH=CH—CH=CH_2$	93	302

Подобный же эффект наблюдается и в тех случаях, когда в образовании яженных связей наряду с атомами углерода участвуют атомы других ментов, например кислорода в непредельных карбоновых кислотах л. 2) [6].

Таблица 2

Кислоты	E (ккал/моль)	$\lambda_{макс}$ (mμ)
Кротоновая $CH_3—CH=CH—C(=O)—OH$	135	208
Гексадиеновая $CH_3—(CH=CH)_2—C(=O)—OH$	107	261
Октатриеновая $CH_3—(CH=CH)_3—C(=O)—OH$	92	303
Декатетраеновая $CH_3—(CH=CH)_4—C(=O)—OH$	85	332

При достаточном удлинении цепи сопряжения энергия возбуждения кается до величин, соответствующих фотонам видимой части спектра, щество становится окрашенным. Это имеет место, например, в случае водорода ликопина — красящего вещества томатов:



Наличие в его молекуле одиннадцати сопряженных двойных связ обуславливает яркокрасный цвет с синеватым оттенком ($\lambda_{макс} = 506$ mμ [7

Следует особо подчеркнуть, что для сдвига поглощения в длинновс новую область значение имеет не вообще накопление двойных связе а именно сопряженных. Так, в молекулах октатриеновой $CH_3-(CH=CH)_3-COOH$ и декатриеновой кислот $CH_3-CH_2-(CH=CH)_3-CH_2-COOH$ имеются по четыре двойные связи, но в первой все с сопряжены, а во второй — три сопряженные связи разобщены групп CH_2 с четвертой. В результате $\lambda_{макс}$ у первой 303 mμ, а у второй — 265 mμ [т. е. почти совпадает с положением $\lambda_{макс}$ гексадиеновой кисло $CH_3-(CH=CH)_2-COOH$ (261 mμ), имеющей в молекуле три сопр женные двойные связи. Разобщенностью двойных связей объясняет отсутствие окраски у каучука

$$-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-\cdots$$

который поглощает в области длин волн менее 200 mμ [4], т. е. близ к поглощению этилена, несмотря на то, что макромолекулы каучука с держат до 1000 двойных связей и более.

Особое значение для химии красящих веществ имеют замкнутые с стемы сопряженных двойных связей — ароматические кольца. В бе зольном кольце двойные облака π-электронов симметричны относитель прямых, перпендикулярных плоскости кольца. Накладываясь друг друга, они образуют два единых кольцеобразных электронных облак расположенных по обе стороны плоскости кольца. Накопление и усло нение замкнутых систем сопряженных двойных связей оказывают так же действие, как удлинение открытых цепей сопряжения: энергия во буждения молекул снижается и поглощение переходит в область бол длинных волн, приводя, в конце концов, к появлению окрас (табл. 3 [9]).

Таблица 3

Ароматические углеводороды		E (ккал/моль)	$\lambda_{макс}$ (mμ)
Бензол		110	255
Нафталин		103	275
Антрацен		76	370
Нафтацен	(оранжевый)	61	460
Пентацен	(фиолетовый)	48	580

Как и в случае открытых цепей сопряжения, в ароматических соеди-
иях имеет значение не простое накопление ароматических колец, а
ль сопряженных, т. е. таких, у которых облака π-электронов могут
имодействовать друг с другом.

Это видно на примере пара- и метаполифенилов: в ряду первых, где есть
можность сопряжения π-электронных систем всех колец, поглощение
игается в длинноволновую область с введением каждого нового кольца,
о время как в ряду вторых, где возможность сопряжения π-электрон-
х систем более чем двух колец отсутствует, поглощение практически
ается постоянным, мало отличаясь от поглощения бифенила
бл. 4 [10]).

Из сказанного вытекает первое положение теории цветности органи-
ких соединений: при отсутствии в молекулах органических соеди-
ий двойных связей и при наличии уединенных (разобщенных) двойных
зей, независимо от их числа, поглощение света происходит в далеком
трафиолете. Поглощение смещается в длинноволновую область спектра
ль при наличии в молекулах органических соединений открытых или
кнутых систем сопряженных двойных связей, причем удлинение со-
яженной системы приводит к сдвигу области поглощения в сторону
ее длинных волн (т. е. к углублению окраски, если поглощение про-
одит в видимой части спектра).

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ И ЭЛЕКТРОНОФИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Молекулы одного и того же вещества в обычном (стационарном) и
бужденном состояниях существенно отличаются друг от друга.

Поглощение молекулой вещества определенной порции энергии из
тового потока и переход в возбужденное состояние связаны с измене-
м в распределении электронной плотности, в результате которого
дних местах сопряженной цепи молекулы происходит некоторое умень-
ие электронной плотности, в то время как в других — увеличение.
еньшение электронной плотности приводит к появлению некоторого
ожительного заряда, увеличение — отрицательного. Иными словами,
действием света происходит поляризация молекул, превращение их
иполи.

Тенденция к поляризации при взаимодействии со светом является
щим свойством всех веществ. В молекулах органических соединений,
ержащих цепочки сопряженных двойных связей, способность к поля-
ации увеличена вследствие наличия подвижных π-электронов, имею-
х возможность более или менее свободно смещаться по таким цепочкам.
способность особенно возрастает, когда по концам цепочки стоят за-
тители, облегчающие сдвиг электронов. Имеется два вида таких за-
тителей.

Во-первых, это — заместители, обладающие легкоподвижными элек-
нами, не участвующими в образовании связей с другими атомами.
да относятся группировки атомов, среди которых есть атомы с непо-
еленными парами электронов. Таковы в первую очередь оксигруппа
OH, в составе которой имеется атом кислорода с двумя неподеленными
рами электронов, и аминогруппа — NH_2, у которой неподеленной па-
электронов обладает атом азота. Не участвующие в образовании свя-
с другими атомами неподеленные пары электронов характеризуются
сокой подвижностью; они способны вступать во взаимодействие с π-
ктронами цепочки сопряжённых двойных связей, включаясь в общую
лектронную систему молекулы. Таким образом, атомы с неподелен-
ми парами электронов являются поставщиками, донорами электронов,
едствие чего заместители, имеющие в своем составе такие атомы, по-
ли название электронодонорных.

Таблица 4

Полифенилы		$\lambda_{макс}$ (mμ) (в хлороформе)
Бифенил		251,5
п-Терфенил		280
п-Кватерфенил		300
п-Квинквифенил		310
п-Сексифенил		317,5
м-Терфенил		251,5
м-Новифенил		253
м-Децифенил		253
м-Ундецифенил		253
м-Дуодецифенил		253
м-Тредецифенил		253
м-Кватуордецифенил		253
м-Квиндецифенил		254
м-Седецифенил		255

ключение подвижных неподеленных пар электронов в π-электрон-
истему молекулы вызывает в ней некоторое постоянное, не завися-
от действия света, смещение электронов. Последние вследствие
в меньшей степени испытывают притягивающее действие атомных
и становятся более подвижными. В результате уменьшается энергия
ждения молекулы и соответственно происходит сдвиг поглощения
рону более длинных волн (табл. 5, б).

Таблица 5

Соединения	$\lambda_{макс}$ (mμ)
а. Сопряженные системы	
ен [5] $CH_2=CH—CH=CH_2$	217
[9]	255
б. Влияние электронодонорных заместителей	
аминобутадиен [11] $(C_2H_5)_2N—CH=CH—CH=CH_2$	281
[12] H_2N—	282
12] HO—	275
в. Влияние электронофильных заместителей	
бутадиен [11] $CH_2=CH—CH=CH—COCH_3$	263
енон [13] —$COCH_3$	278
нзол [14] —NO_2	268
г. Совместное действие	
аминогексадиен-1,3-он-5 [11] $_2H_5)_2N—CH=CH—CH=CH—COCH_3$	378
анилин [15] H_2N— —NO_2	318
фенол [14] HO— —NO_2	315

колько более слабое действие оксигруппы объясняется меньшей
ностью неподеленных электронов атома кислорода по сравнению
м вследствие большего заряда ядра.
второму виду заместителей, облегчающих сдвиг электронов, от-
притягивающие электроны заместители, названные электроно-
ми, такие, как нитрогруппа — NO_2, карбонильная группа
O, в меньшей степени кетонимидная (хинонимидная) группа
NH и др. Присоединяясь к цепочке сопряженных двойных связей,
ягивают на себя электроны, создавая, подобно электронодонорным
телям, некоторое постоянное смещение π-электронов, не зави-
т действия света. Результатом, как и при введении электронодонор-
упп, является уменьшение энергии возбуждения молекулы и пере-
ксимума поглощения в область бóльших длин волн (табл. 5, в).
бенно сильное действие оказывает одновременное введение в це-
сопряженных двойных связей, с одной стороны, электронодонор-

ного заместителя, а с другой — электронофильного. Совместное дей
этих заместителей приводит обычно к резкому сдвигу поглощения к
рону более длинных волн (табл. 5, г).

Действие электронодонорных и электронофильных заместител
соединения с сопряженными двойными связями не исчерпывается
гом поглощения в область более длинных волн. Оно оказывает си
шее влияние и на интенсивность поглощения, которая является
цией доли фотонов одинаковой величины, поглощаемых телом из
вого потока.

Интенсивность поглощения света зависит главным образом от
кости, с которой осуществляется смещение π-электронов при взаи
ствии со световым потоком. В тех случаях, когда системы сопряж
двойных связей не имеют по концам электронодонорных и электрон
ных заместителей, вызывающих постоянное, не зависящее от действия
смещение π-электронов, эти электроны и при действии света смещ
относительно трудно, так как испытывают наибольшее из возможны
тягивающее действие положительно заряженных атомных ядер.
ствие этого доля поглощаемых из светового потока фотонов, перево
молекулы в возбужденное состояние, невелика, а поэтому не
и соответствующая ей интенсивность поглощения.

Подключение к сопряженной системе электронодонорных и элек
фильных заместителей вызывает некоторое постоянное смещение
ктронов уже в нормальном, стационарном состоянии молекулы,
ствие чего π-электроны значительно легче смещаются при взаимоде
со светом. Это приводит к увеличению доли фотонов, поглощаемых
тового потока, и как следствие — к резкому усилению интенси
поглощения. Так, фенол поглощает свет приблизительно в 7, ани
в 8, а нитробензол в 45 раз интенсивнее, чем бензол [14]. Еще
сильное действие оказывает совместное присутствие электронодон
и электронофильных заместителей. Интенсивность поглощения п-
фенола [14] приблизительно в 8 раз превышает таковую фенола
в 1,2 раза нитробензола. У п-нитроанилина [15] интенсивнос
глощения почти в 9 раз превосходит таковую анилина и в 1,3 р
нитробензола. Такой же результат дает введение оксигруппы в мол
тринитробензола — пикриновая кислота обладает интенсивно
окраской и т. д.

Из вышесказанного следует второе положение теории цветно
ганических соединений: введение в молекулу органического соеди
с сопряженными двойными связями электронодонорных и электрон
ных заместителей, обуславливающих постоянное (т. е. не завися
действия света) смещение электронов в сопряженной системе, пр
к сдвигу максимума поглощения в длинноволновую область с
(т. е. к углублению окраски) и к резкому увеличению интенсивнос
глощения (т. е. интенсивности окраски).

ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Присутствие электронодонорных и электронофильных замес
в молекулах органических соединений может сообщить последни
одно важное свойство: способность к ионизации. Сопровождаясь
нием постоянного эффективного заряда, ионизация может привес
к значительному сдвигу максимума поглощения в длинноволновук
спектра (углублению окраски) и к увеличению интенсивности погло
так и оказать обратное действие, т. е. привести к сдвигу погло
в область меньших длин волн (повышению окраски) и к уменьшен
интенсивности. При этом непосредственная причина того или ино
ствия ионизации на характер поглощения света зависит от природ

ных заместителей и их положения в цепочке сопряженных двойных ей.

В химии красящих веществ наибольшее значение имеет ионизация, анная с изменением таких электронодонорных заместителей, как группа — OH и аминогруппа — NH_2, и таких электронофильных естителей, как карбонильная группа $>C=O$ и кетонимидная (хи-имидная) группа $>C=NH$.

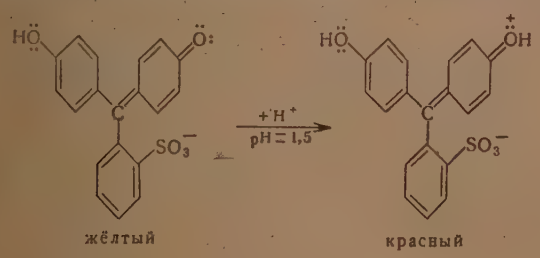
Ионизация соединений, зависящая от наличия в их молекулах элек-нофильных групп $>C=O$ и $>C=NH$, происходит при увеличении лотности среды и заключается в присоединении протона к атому лорода или азота за счет имеющихся у них свободных, неподеленных электронов:

$$>C=\ddot{O}: + H^+ \longrightarrow >C=\overset{+}{O}H$$

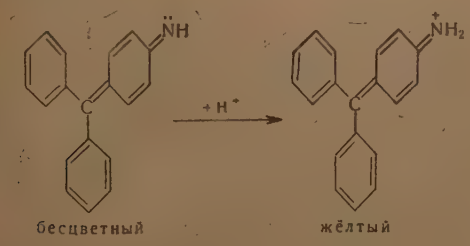
$$>C=\ddot{N}H + H^+ \longrightarrow >C=\overset{+}{N}H_2$$

Процесс этот сопровождается появлением постоянного эффективного ожительного заряда у атома кислорода или азота и превращением тральной молекулы в катион. Возникновение эффективного положи-ьного заряда резко увеличивает способность групп $>C=O$ и $>C=NH$ притягивать электроны, т. е. усиливает их электронофильные йства, а это, в свою очередь приводит к углублению и увеличению енсивности окраски.

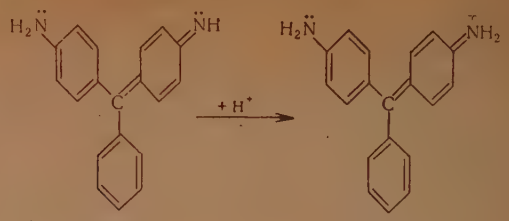
Действительно, в кислой среде цвет сульфокислоты бензаурина (фе-овый красный) углубляется от желтого до красного [16].



Ионизация бесцветного фуксонимина приводит к смещению макси-ма поглощения из ультрафиолетовой части спектра в видимую и появ-ию желтой окраски:

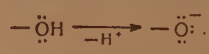


Ионизация 4-аминофуксонимина сопровождается углублением цвета желтого до фиолетового [16] (краситель фиолетовый Дейбнера):



4-аминофуксонимин (жёлтый) — фиолетовый Дейбнера

Ионизация соединений, зависящая от наличия в их молекулах электр донорной оксигруппы, происходит при увеличении щелочности ср и заключается в удалении протона от кислорода оксигруппы:

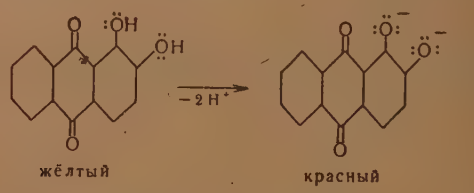


Кислород при этом становится обладателем еще одной свободной, поделенной пары электронов, вследствие чего у него появляется пост ный эффективный отрицательный заряд (нейтральная молекула пре щается в анион), и значительно усиливаются его электронодонор свойства. Последнее обстоятельство приводит к сдвигу максимума глощения в область более длинных волн и к увеличению интенсивн поглощения.

Так, в отличие от бесцветного п-нитрофенола ($\lambda_{макс}$ = 315 mμ), а п-нитрофенолята окрашен в желтый цвет ($\lambda_{макс}$ = 400 mμ), причем по щение фенолята по интенсивности почти в 1,9 раза превосходит по щение неионизированного соединения [14]:

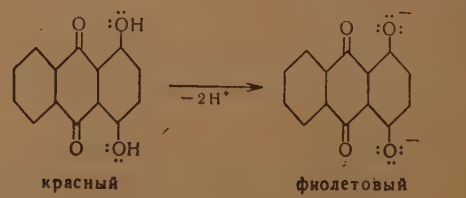
бесцветный — жёлтый

Ионизация 1,2-диоксиантрахинона (ализарина) сопровождается уг лением окраски от желтой до красной:



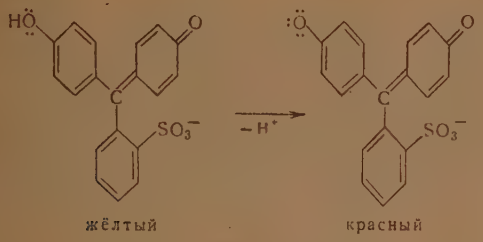
жёлтый — красный

ионизация 1,4-диоксиантрахинона (хинизарина) — от красной до фи товой:

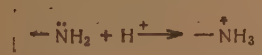


красный — фиолетовый

Ионизация оксигруппы в молекуле сульфокислоты бензаурина приводит к углублению окраски от слабо желтой до интенсивно красной [16]:

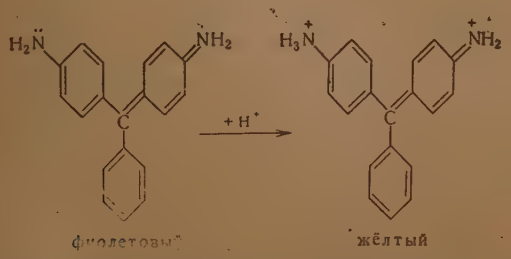


Несколько иначе обстоит дело с ионизацией соединений, содержащих электронодонорную аминогруппу. Если ионизация оксигруппы, происходящая в щелочной среде, приводит к усилению ее электронодонорных свойств, то ионизация аминогруппы, происходящая в кислой среде, напротив, уничтожает эти свойства, так как сопровождается исчезновением свободной, неподеленной пары электронов у атома азота, за счет которой связывается протон:



Уничтожение электронодонорного действия аминогруппы немедленно сказывается на поглощении света — оно перемещается в коротковолновую область. Например, у анилина в свободном состоянии, $\lambda_{макс}$ = 282 mμ, а в 0,01 *N* соляной кислоте, где он присутствует в виде катиона анилиния $C_6H_5—NH_3$, $\lambda_{макс}$ = 253 mμ [14], т. е. анилиний поглощает свети так же, как и бензол. Одновременно и интенсивность поглощения падает до уровня интенсивности поглощения бензола.

Точно так же уничтожение электронодонорных свойств аминогруппы в молекуле фиолетового Дейбнера, в результате ионизации при действии кислоты, сдвигает максимум поглощения этого вещества в коротковолновую область, приводя к повышению окраски от фиолетовой до желтой [1]:



Из приведенных фактов вытекает третье положение теории цветности органических соединений: ионизация молекул органических соединений, приводящая к усилению электронодонорных свойств электронодонорных заместителей или электронофильных свойств электронофильных заместителей, сопровождается сдвигом максимума поглощения в сторону более длинных волн и увеличением интенсивности поглощения; ионизация молекул органических соединений, приводящая к уничтожению электронодонорных свойств электронодонорных заместителей, оказывает противоположное действие.

ВЫВОДЫ

1. Поглощение органическими соединениями света в видимой час спектра связано с наличием в их молекулах открытых или замкнут систем сопряженных двойных связей.

2. Присоединение к сопряженным системам полярных заместител смещает поглощение в длинноволновую область спектра и увеличив интенсивность поглощения.

3. Ионизация молекул органических соединений, усиливающая эл тронодонорные и электронофильные свойства соответствующих замес телей, сопровождается смещением поглощения в длинноволновую обла и увеличением интенсивности поглощения; уничтожение электроно норных свойств электронодонорных заместителей оказывает проти положное действие.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
31.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Введение к полному изучению органической хим Казань, 1864; Сочинения, т. II, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 77.
2. В. А. Измаильский, ЖРФ-ХО, 47, 63, 1626, 1915; 48, 1, 1916; 50, 167, 1 1918; 52, 303, 344, 1920; Труды IV совещ. по вопросам анил.-красочн. химии и т ники, 1939; Состояние теории химич. строения в орг. химии, Стенографич. от Всесоюзного совещания, Изд-во АН СССР, 1952 стр. 144.
3. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд-во АН СССР, 1947, гл. II.
4. T. Förster, Zs. f. Elektrochem., 45, 548, 1939.
5. J. R. Platt, H. B. Klevens, Rev. Mod. Phys., 16, 182, 1944.
6. K. W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, M. Hoffer, Zs. ph Chem., 29 (B), 371, 1935.
7. Ф. Майер, Естественне орг. крас. вещества, Госхимиздат, 1940, стр. 3
8. A. Smakula, Zs. angew. Chem., 47, 667, 1934.
9. T. Förster, Zs. phys. Chem., 41 (Б), 287, 1938.
10. A. E. Gillam, D. H. Hey, Journ. Chem. Soc., 1170, 1939.
11. K. Bowden, E. A. Braude, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedo Journ. Chem. Soc., 45, 1946.
12. K. L. Wolf, W. Herold, Zs. phys. Chem., 13, (B), 201, 1931.
13. H. Ley, H. Wingchen, Ber., 67, 501, 1934.
14. G. Kortüm, Zs. phys. Chem., 42 (B), 39, 1939.
15. L. Dede, A. Rosenberg, Ber., 67, 147, 1934.
16. G. Schwarzenbach, M. Brandenberger, G. H. Ott, O. H ger, Helv. Chem. Acta, 20, 490, 1937.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ В ЗЕРНАХ АКТИВНОГО УГЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОАКТИВНЫХ ИНДИКАТОРОВ

И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин

Изучение скорости диффузии растворенных веществ в зернах пористых ›бентов очень важно для теории, так как встречается много таких сорб-›нных процессов, в которых лимитирующую роль играет перенос ›ества внутри зерен. Несмотря на важность исследования внутренней ффузии растворенных веществ в зернах активного угля, до последнего ›мени эффективные коэффициенты внутренней диффузии растворенных ›еств в пористых сорбентах остаются неопределенными.

В настоящей работе даются методы определения эффективных коэф-›иентов внутренней диффузии растворенных веществ в зернах актив-› угля и некоторые их численные значения.

Ранее [1, 2] нами изучалась внутренняя диффузия уксусной и масляной кислот водных растворов в зернах активных углей с использованием химических методов еделения количества продиффундировавшего вещества. Этот метод недостаточно ен. Поэтому мы попытались применить для целей такого рода исследований мече-› атомы.

В литературе [3—5] описаны методы определения коэффициентов диффузии и одиффузии по радиоактивному излучению, например, метод срезов, абсорбционный ругие. Однако эти методы требуют или снятия тончайших слоев с образца, или оп-еления коэффициента поглощения излучения, а значит, однородной структуры об-›а, как, например, у металлических пластинок, или знания концентрации веществ оверхности среза. Для таких веществ, как уголь, эти методы неприемлемы, так структура зерен угля не позволяет делать правильных срезов, а неоднородность уктуры зерен углей не дает возможности определить коэффициент поглощения для дого зерна перед его употреблением, так как тогда теряется возможность его ис-ьзования для изучения диффузии.

Желая обойти эти затруднения, мы остановились на попытке использовать метод, работанный С. Н. Крюковым и А. А. Жуховицким [6], дающий возможность опре-ения коэффициента внутренней диффузии без знания коэффициента поглощения учения, так как в окончательном уравнении, используемом авторами для расчетов, фузионные характеристики отделены от характеристик поглощения.

Для того чтобы воспользоваться этим методом, необходимо было иметь достаточной › плоскопараллельную пластинку вещества с непроницаемыми границами, › которого идет диффузия. На одну сторону такой пластинки наносится некоторое › радиоактивного вещества, после чего определяется изменение активности › с лицевой стороны I_1 и оборотной I_2 во времени. Если l — толщина пластин-› h — толщина слоя радиоактивного вещества, x — расстояние от лицевой поверх-›, а в начальный момент времени $t = 0$ распределение вещества выражается сле-› образом:

$$f(x) = l_0 \quad \text{для} \quad 0 < x < h; \quad f(x) = 0 \quad \text{для} \quad h < x < l,$$

› уравнения диффузии с учетом уравнения, описывающего поглощение и от-› излучения в вещество, при достаточно больших t, небольших толщинах l, $h \ll l$ приводит авторов к соотношению:

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \ln K - \frac{\pi^2 D}{l^2} t, \tag{1}$$

K — постоянная, сложно связанная с поглощением и отражением излучения в › D — коэффициент диффузии.

В координатах $\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$ и t уравнение (1) дает прямую линию, по углу накл которой $\operatorname{tg} \alpha = -\pi^2 D/l^2$ можно определить коэффициент диффузии

$$D = -\frac{\operatorname{tg} \alpha \, l^2}{\pi^2}.$$

Для использования этого метода мы выбирали такое радиоактивное вещество (створенное в воде), которое, будучи нанесенным на одну сторону зерна, давало бы статочно энергичное излучение, способное проникнуть на другую сторону зер угля. Для начала работы мы остановились на ортофосфорной кислоте с меченым а мом P^{32} в ней. Как известно, P^{32} излучает β-частицы с энергией 1,7, MeV, что впо удовлетворяет необходимым требованиям при любой реальной толщине зерен уг обычно не большей 4 мм.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения опыта бралось одно зерно угля цилиндрической формы. Ес зерно не имело такой формы, последняя придавалась ему.

Цилиндрическое сухое зерно угля облеплялось мягким воском. Облепленные ском зерна вставлялись в трубочку из целлулоидной пленки и вместе с трубочкой вст лялись в отверстие, сделанное в плексигласовом кружке. Такая заделка зерен уг

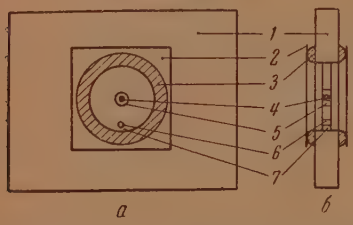


Рис. 1, *а*, *б*. *1* — плексигласовая пластинка; *2* — покровное стекло; *3* — валик из воска или пластилина; *4* — зерно угля; *5* — целлулоидная трубка; *6* — отверстие в плексигласовом кружке; *7* — плексигласовый кружок

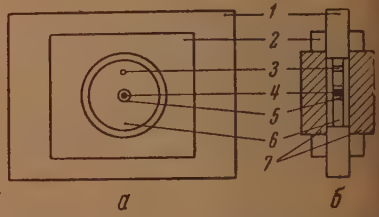


Рис. 2, *а*, *б*. *1* — плексигласовая пластинка; *2* — плексигласовые бортики; *3* — отверстие в плексигласовом кружке; *4* — зерно угля; *5* — целлулоидная трубка; *6* — плексиглассовый кружок; *7* — — резиновые пробки

давала возможность делать хорошие срезы. Плексиглассовый кружок вместе с за ланным зерном угля помещался на несколько часов в воду (или раствор неактивно вещества) для заполнения пор угля водой (или раствором). Перед началом опыта круж вынимался из воды (раствора)*, вытирался фильтровальной бумагой, вставлялся соответствующее место вырезов в пластинке, после чего на зерно угля наносился раств активной фосфорной кислоты. Для защиты от испарения тонкие покровные стеклыш приклеивались к восковым (или пластилиновым) кольцевым валикам, наложенн вокруг срезов зерен. Схема такой заделки представлена на рис. 1, *а* и *б*.

В этих случаях при расчетах коэффициентов внутренней диффузии учитывало излучение, поглощаемое каждым из покровных стекол. При всех измерениях обес чивались геометрически равноценные положения зерен угля под счетчиком.

Этим методом было проведено изучение внутренней диффузии фосфо ной кислоты в зернах антрацитового гранулированного угля. Пластин с углем между определениями числа импульсов держались в термоста при 25° С. Зерна угля предварительно пропитывались, как это описан выше, растворами неактивной фосфорной кислоты с концентрация 0,341; 0,1137 и 0,0568 мМ/см³ и на зерна наносились растворы актив фосфорной кислоты (0,0005 см³) соотвественных концентраций.

В табл. 1 приведены результаты сделанных таким образом измерени Неудобствами этого метода является необходимость введения поправо

* Устанавливалось при этом, что изменения концентрации растворенного вещест были очень малыми.

на поглощение излучения покровными стеклами и самопоглощение, так как последнее не дает возможности работать с веществами, дающими менее жесткое излучение, чем P^{32}.

Таблица 1

Значения коэффициентов внутренней диффузии $D \cdot 10^6$ см²/сек. в зернах антрацитового гранулированного угля (№ 8), полученные первым методом

Зерна угля пропитывались дестилл. водой	Концентрации растворов фосфорной кислоты, которыми пропитывались зерна угля			
	0,341 мМ/мл	0,1137 мМ/мл	0,0568 мМ/мл	0,0568 мМ в смеси 50% этилового спирта и 50% воды
0,260	0,360	0,340	0,295	0,0825
0,200	0,310	0,147	0,200	0,1120
0,450	0,163	0,230	0,340	0,0945
0,300	0,195	0,271	0,329	0,0530
0,290	0,258	0,285	0,226	0,1500
Средн. 0,300	0,257	0,255	0,278	0,0984

В целях устранения этих неудобств мы заменили восковые валики кольцевыми плексигласовыми бортиками, приклеенными к пластинке. В кольцевые плексигласовые бортики вставлялись резиновые пробки (для защиты зерен от усушки вместо покровных стекол) на время между счетами импульсов (рис. 2). С той стороны, с которой производился счет импульсов, пробка вынималась и вставлялась опять при окончании счета. Для того чтобы поддерживать равновесную влажность в пространстве между пробками, на плексигласовый кружок вокруг зерна угля клалось кольцо из фильтровальной бумаги, не касающееся зерна.

До самого конца каждого опыта эти кружочки оставались влажными.

Этим последним вариантом метода были произведены опыты с тремя сортами различных углей, характеристика которых дана в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика углей

Свойства	Березовый № 7	Гранулированный антрацитовый № 8	Каменноугольный, полукоксовый, активированный, дробленый (КАД)
Зольность	0,3%	2,2%	6,0%
Влажность	0,2%	0,1%	1,3%
Насыпной уд. вес	0,19 г/см³	0,430 г/см³	0,365 г/см³
Кажущийся уд. вес	0,32 г/см³	0,701 г/см³	0,630 г/см³
Истинный уд. вес	1,83 г/см³	1,925 г/см³	1,960 г/см³
Пористость	82,5%	63,6%	67,9%

Результаты опытов приведены в табл. 3. На рис. 3 и 4 приведены зависимости $\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$ от t для некоторых опытов.

Еще бо́льший интерес могло бы иметь исследование внутренней диффузии веществ, молекулярно адсорбирующихся на углях (иод, молекулы органических кислот и др.).

Исследование внутренней диффузии уксусной кислоты представляется гораздо более интересную задачу, но вместе с тем и гораздо более трудную,

Таблица 3

Значения коэффициентов внутренней диффузии $D \cdot 10^6$ см²/сек. в зернах углей, пропитывавшихся водным раствором фосфорной кислоты (0,1137 мМ/см³)

Опыты с углем № 8	Опыты с углем № 7		Опыты с углем КАД
	диффузия вдоль волокон дерева	диффузия поперек волокон дерева	
0,370	2,361	0,213	0,215
0,403	4,042	0,234	0,296
0,370	3,292	0,109	0,112
0,437	3,342	0,075	0,216
0,118	—	0,137	0,220
0,189	—	0,132	0,182
0,212	—	—	—
0,165	—	—	—
Средн. 0,283	3,259	0,151	0,207

так как атом углерода дает излучение малой энергии (0,15 MeV), а ук сусная кислота и ее спиртоводные растворы летучи. Это делает невозмож ным применение вышеуказанной методики для уксусной кислоты, та как уже при длине зерна угля порядка 0,5—0,6 мм углеродное излучени не проникает через зерно, пропитанное водой или водным раствором

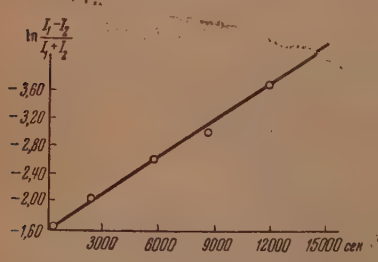


Рис. 3. К опыту № 4 в табл. 3

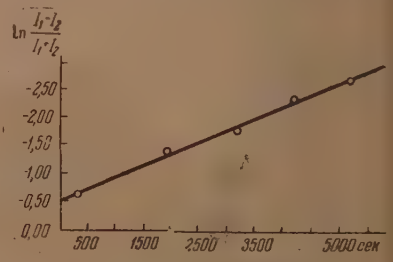


Рис. 4. К опыту № 10 в табл. 3

Идти по пути уменьшения длины зерна нет возможности из-за наличия ограничительных предпосылок упомянутого метода расчета, а также из-за возрастания влияния индивидуальных неоднородностей зерен угля и осо бенно — влияния трещин.

Чтобы обойти эти затруднения, мы разработали методику, основанную на следующих простых теоретических предпосылках.

Если одну сторону цилиндрического зерна угля, заделанного в пластинку из непроницаемого материала, омывать раствором кислоты с некоторой долей меченых молекул и с постоянной концентрацией c_0, а другую сторону омывать водой, то по обе стороны зерна через некоторое время установится постоянный градиент концентрации, например

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_0 - 0}{\Delta x}.$$

Если при таком установившемся режиме в течение некоторого определенного времени Δt собирать жидкость, омывающую вторую сторону зерна, и по активности можно определить в ней количество продиффундировавшего через зерно угля вещества. В таком случае расчет эффективного коэффициента внутренней диффузии D можно произвести по уравнению первого закона Фика, записанному в конечных разностях

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -DS\frac{\Delta c}{\Delta x},$$

где S — площадь поперечного сечения цилиндрического зерна угля, Δx — его длина по оси цилиндра, Δm — количество продиффундиро-

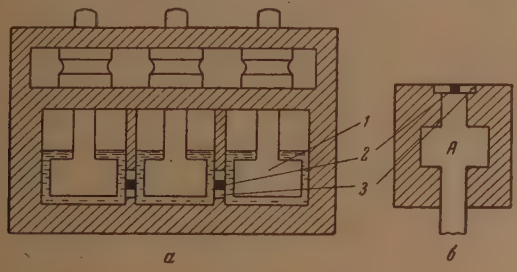


Рис. 5, *а*, *б*. *1* — пропеллерные мешалки; *2* — зерна угля; *3* — плексиглассовый кружок

давшего вещества за время Δt, Δc — постоянная разность концентраций по обе стороны зерна. Реализовать этот метод нам удалось при помощи прибора из стекла, изображенного на рис. 5, *а*.

В средний колодец наливался 1 мл исследуемого раствора, а в крайние по 1 мл дестиллированной воды. Вращением пропеллерных мешалок достигалось поддержание исходной концентрации раствора у зерна угля со стороны среднего колодца и нулевая концентрация со стороны крайних колодцев. После проведения опыта жидкость из крайних колодцев выбиралась, и в ней определялось количество продиффундировавшей кислоты следующим способом. К полученному раствору кислоты, в котором находилось продиффундировавшее вещество, прибавлялось всегда определенное количество NaOH, значительно большее, чем необходимо для полной нейтрализации кислоты. Полученную соль мы осаждали на фильтровальную бумагу. Для этого были приготовлены кюветы из плексигласса следующим образом: на плексиглассовой пластине толщиной 6—8 мм на токарном станке выбиралось цилиндрическое (диаметром 7 см) углубление 1,5—2 мм. В такую кювету наливался раствор соли, на который накладывался кружок (диаметром 6,9 см) фильтровальной бумаги. Бумага сверху нагревалась электрической лампой, расположенной от бумаги на 10—15 см. Когда раствор полностью испарялся, бумага осторожно подпималась, в кювету наливалась новая порция раствора (если это было необходимо), на который снова клали бумагу той же стороной, какой она лежала до этого, и выпаривание продолжалось. Стеклянная посуда, в которой находился активный раствор, 2—3 раза омывалась дестиллированной водой, после чего полученный раствор выпаривался прежним методом. Полученный таким путем образец мы называли основным. Хорошо высушенная бумага закладывалась между двумя листочками кальки, которыми обертывалась счетная трубка. Бумажка с активным веществом всегда закладывалась так, что та сторона, которая обогревалась лампой и на которой оседала бо́льшая часть соли, была обращена к счетной трубке. Обертывание счетной трубки бумагой с активным веществом дает не только хорошо воспроизводимое геометрическое расположение образца по отно́шению к трубке, но и наибольший коэффициент полезного попадания, равный $^1/_2$.

Ввиду того что радиоактивный фосфор P^{32} имеет сравнительно малый период полураспада (14,3 дня), мы при сравнении промеренных в разное время образцов рассчитывали их активности на одно какое-нибудь время по формуле

$$\lg E = \lg E_0 - 877\cdot 10^{-6}\, t,$$

где E_0 — сосчитанная активность, а E — та активность, котрую буд иметь образец через t часов, или по формуле

$$\lg E' = \lg E_0' + 877 \cdot 10^{-6} t,$$

где E_0' — сосчитанная активность, а E' — та активность, котрую им образец за t часов раньше опыта. Время учитывалось с точностью до одно часа, так как в течение одного часа активность образца изменялась все на 0,2%. При счете активности образца всегда учитывался фон (посторо нее излучение) и определялась относительная ошибка счета в имп./ми и в процентах.

Например:

$$\text{Фон} = \frac{N_1}{\tau_1} = \frac{14 \cdot 64 + 13}{20} = N_1' = 45{,}4 \text{ имп. / мин}$$

Сосчитанная активность образца

$$N = \frac{N_2}{\tau_2} = \frac{67 \cdot 64 + 47}{21} = 206 \text{ имп. / мин.}$$

$$\text{Фон} = \frac{N_3}{\tau_3} = \frac{8 \cdot 64 + 30}{12} = N_3' = 45 \text{ имп. / мин.}$$

$$\Phi = \frac{N_1' + N_3'}{2} = \frac{45{,}4 + 45}{2} = 45{,}2 \text{ имп. / мин.}$$

Активность образца $E = N - \Phi = 206 - 45{,}2 = 160{,}8$ имп./мин.
Точность счета

$$\delta E = \sqrt{\frac{E}{\tau_2} + \frac{\Phi}{\tau_1 + \tau_3}} = \pm\sqrt{7{,}6 + 1{,}4} = \pm 3 \text{ имп.}$$

Относительная ошибка

$$\frac{3}{160{,}8} \cdot 100 = 1{,}9\%.$$

После получения основного образца на кювете оставалось некоторое количест активного вещества. Для учета этой активности мы наливали в кювету дестиллирова ной воды, клали чистую фильтровальную бумагу и проводили выпаривание. Час соли, оставшейся на кювете, переходила на бумагу, и мы получали образец после пе вой промывки, активность которого сосчитывалась. Как показали наши исследовани после первой промывки на кювете остается около 1% активности, а после второй промы ки не больше 0,5%. Поэтому при определении количества вещества в растворе мы д лали только первую промывку кюветы и лишь иногда вторую промывку. Сумма акти ности основного образца и образцов, полученных после первой и второй промывк давала активность 1 см³ данного раствора. При помощи этой методики мы получа эталонную зависимость числа имп./мин. от количества находящегося в растворе в щества, частично из меченых атомов. Для этого приготовлялся рабочий ра твор кислоты определенной концентрации и с достаточно большой активностью. Б этого раствора приготовлялись более разбавленные растворы, определенные порц которых, содержащие различное количество миллимолей растворенного веществ употреблялись для изготовления (вышеописанным способом) сухих образцов, акти ность которых сосчитывалась. В нашем случае мы имеем прямую зависимость чис имп./мин. от количества миллимолей растворенного вещества. Знание этой зависимос дало возможность определять количество продиффундировавшей кислоты с точност до 2—3%.

При изучении внутренней диффузии важно знать, нет ли трещин в зерне угля и в его заделке. Поэтому отсутствие трещин как после заделки зерна в плексиглассов кружок, так и после запайки самого кружка, всегда проверялось. Это делалось следу щим образом. Плексиглассовый кружок с заделанным в него зерном помещался в углу ление (рис. 5, *б*), соединенное с насосом, и заливался воском. Зерно угля пропитывало водой, после чего в камере *А* создавалось давление около 1,1 атм и наблюдался вых на поверхность угля воды, заполняющей его поры. При отсутствии сквозных отверст поверхность зерна увлажняется равномерно по всему срезу. В случае наличия в зер сквозных отверстий, увлажнение (появление воды) прежде всего происходило в мест выхода этих отверстий. Если в таком случае на срез зерна наносилась капля вод то воздух, проходя через трещину и каплю воды, создавал в последней видимые стру ки пузырьков.

Такая проверка заделанных зерен показала, что примерно 30—40 зерен антрацитового грануулированного угля (№ 8) имеют сквозные щел по оси цилиндра, а цилиндрические зерна, выточенные из березово

(№ 7) так, что направление волокон было параллельно оси цилиндра а, все до одного имеют сквозные отверстия.

ерна с трещинами, как правило, не употреблялись для опытов, и ь для сравнения процесса диффузии в таких зернах с диффузией онах без трещин они употреблялись для опытов.

Для проверки запайки плексигласового кружка с зерном в стенках колодцев пали так: в крайние колодцы наливалась вода, а средний сверху закрывался проб- в которую входила трубка от насоса. В среднем колодце насосом создавалось дав- примерно на 0,1 атм выше барометрического и наблюдался выход пузырьков ха в крайних колодцах. Наличие отверстий или трещин легко замечалось по ному просачиванию пузырьков воздуха в этих местах. Обнаруженные трещины вались воском, и проверка повторялась, пока трещины не устранялись полно- . Только надежно заделанные зерна оставлялись в приборе для опыта.

Результаты опытов, полученные вторым методом, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии в зернах антрацитового угля (№ 8), полученные вторым методом

Коэффициент внутр. диффузии $D \cdot 10^6 \frac{см^2}{сек.}$	Среднее значение $D \cdot 10^6 \frac{см^2}{сек.}$	Увеличение коэффициента диффузии	Число оборотов мешалок в минуту
Зерно имело сквозную трещину			
1,750	1,65		60
1,555			60
5,37	4,49	2,72	200
4,17			200
3,95			200
5,03	5,04	1,12	400
5,05			400
5,03			400
Зерно не имело сквозных трещин			
0,089	0,093		60
0,097			60
0,273			200
0,241	0,248	2,67	200
0,229			200
0,251	0,263	1,06	400
0,265			400
0,273			400

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выше были описаны две методики определения коэффициентов внут- ней диффузии растворенных веществ в зернах активных углей. тересно поэтому сравнить данные, полученные этими двумя методами. Из табл. 1 и 3 следует, что средний коэффициент диффузии в зернах рацитового гранулированного угля равен $0{,}30 \cdot 10^{-6}$ см²/сек, а средний ффициент самодиффузии в зернах того же угля равен $0{,}283 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. эти значения были получены первым методом.

Определенный вторым методом коэффициент диффузии в зернах того угля, как следует из табл. 4, равен $0{,}263 \cdot 10^{-6}$ см²/сек.

Мы видим, что первое и третье значение средних коэффициентов вну- шней диффузии близки друг к другу, если учесть, что получены они

хотя и для сравнимых условий (зерна угля до опыта были проп водой), но совершенно различными методами.

Из табл. 1 (три средних столбца) видно, что при различных ко трациях растворов фосфорной кислоты, которыми пропитывались угля (отличавшимися в 3 и 6 раз от раствора с наибольшей концентра заметной разницы в эффективных коэффициентах внутренней дифф не наблюдается.

Сравнивая средние значения эффективных коэффициентов сам фузии и диффузии (табл. 1, 3 и 4), мы видим, что коэффициенты дифф и самодиффузии очень мало отличаются друг от друга. Однако вли добавки 50% этилового спирта по объему (предварительно отгна и обезвоженного) к воде при приготовлении соответствующего рас фосфорной кислоты оказалось весьма заметным.

Коэффициент внутренней диффузии при пропитывании зерен в спиртовым раствором фосфорной кислоты оказался почти в 2,5 меньше коэффициентов внутренней диффузии фосфорной кислоты в нах угля, пропитанных водным раствором фосфорной кислоты. Веро это можно объяснить уменьшением скорости диффузии фосфорной ки в объеме пор, так как в этом случае вязкость среды, заполняющей угля, больше чем в два раза превышает вязкость воды [7]. Кроме спирт, хорошо адсорбирующийся на стенках капиллярных пор, м также оказать тормозящее влияние на скорость диффузии фосф кислоты по стенкам пор.

Для определения коэффициентов внутренней диффузии в зернах вторым методом нами был сконструирован прибор, в котором одина разность концентраций по обе стороны зерна угля поддержив при помощи пропеллерных мешалок. Ясно, что от скорости вра этих мешалок может зависеть коэффициент диффузии. С целью выяс этого вопроса были поставлены опыты, результаты которых прив в табл. 4.

Из таблицы видно, что с увеличением числа оборотов мешалок личиваются и коэффициенты внутренней диффузии, однако в этом растании коэффициентов нет пропорциональности числу оборотов. при увеличении числа оборотов вдвое (с 200 до 400) коэффициенты ренней диффузии увеличиваются очень мало. Повидимому, при вра мешалок со скоростью 350—450 об/мин. достигаются некоторые во изводимые условия опыта, которые можно считать нормальными данного прибора.

В этой же таблице дано среднее значение коэффициента внутр диффузии для зерен антрацитового гранулированного угля, име сквозные трещины, равное $5{,}04 \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Это значение имеет о ковый порядок со средним значением коэффициента самодиф ($3{,}26 \cdot 10^{-6}$ см²/сек.) в зернах березового угля, выточенных таким обр что волокна дерева располагались параллельно оси цилиндра. Сл тельно, в таких зернах березового угля мы имеем наличие сквозны щин, которые резко изменяют процесс диффузии. В таких зернах исходит процесс диффузии по макро- и микропорам, однако ско этого процесса определяется, повидимому, капиллярным движ жидкости по сквозным трещинам. Если иметь в виду, что трещ зернах углей могут иметь самые разнообразные размеры и формы, то ли можно ожидать хорошего совпадения коэффициентов диффузии личных зернах со сквозными трещинами, что мы и наблюдаем к приведенного сравнения, так и из табл. 3.

Из вышеизложенного следует, что нам удалось сконструировать пр при помощи которого принципиально можно определять эффект коэффициенты внутренней диффузии любых растворенных веще пористых телах при условии, что для каждого из них осуществимо нирование.

ВЫВОДЫ

результате проведенного исследования внутренней диффузии фос-ой кислоты в зернах активных углей можно сделать слудующие ды:

. Разработаны два метода исследования внутренней диффузии фос-ой кислоты в зернах активных углей. Первый метод может быть енен для любых нелетучих веществ, дающих жесткое излучение, рой метод принципиально может быть применен для любых веществ.

Определены эффективные коэффициенты диффузии фосфорной оты в зернах трех сортов углей.

Показано, что эффективные коэффициенты диффузии и самодиф-и фосфорной кислоты (в зернах одного сорта угля) мало отличаются от друга.

Показано, что диффузия фосфорной кислоты в зернах угля резко ляется, если взять водноспиртовый раствор фосфорной кислоты.

Показано, что диффузия фосфорной кислоты в зернах березового вдоль волокон протекает примерно в 20 раз быстрее диффузии рек волокон, что обусловлено наличием сквозных отверстий в зернах вдоль волокон.

Показано, что при увеличении скорости подачи жидкости к зернам до определенного предела эффективный коэффициент диффузии чивается.

раснодарский педагогический институт
аганрогский радиотехнический институт

Поступила
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

Е. Ампилогов, Исследование кинетики сорбции уксусной и маслянойислот активными углями из тока водных растворов, Кандидатская диссертация, -т физ. химии АН СССР, 1952.
Е. Ампилогов и А. Н. Харин, Журн. физ. химии, 25, 1479, 1951.
А. Лбов, Усп. физ. наук, 17, 409, 1950.
аучно-реферативный сборник по некоторым вопросам современной физики, се-ия 2, вып. III, 77, 1950.
роблемы современной физики, серия III, вып. 7, 98, 1951.
Н. Крюков и А. А. Жуховицкий, ДАН, 90, 308, 1953.
равочник физических, химических и технических величин, т. X, 1933, стр. 104.

О ПРИМЕНИМОСТИ ПЕРВОГО ЗАКОНА КОНОВАЛОВА К ТРОЙНЫМ СИСТЕМАМ РАСТВОР — ПАР

А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский

Д. П. Коноваловым [1] установлены важнейшие положения, определяющие характер равновесия между раствором и паром в двойных системах. Эти положения широко известны и получили название законов Коновалова; их научное и прикладное значение общепризнано.

Первый закон Коновалова формулируется так: увеличение концентрации компонента, содержание которого в паре больше, чем в растворе, приводит к возрастанию давления пара и понижению температуры кипения раствора.

Закон выражается неравенствами:

$$\left[\frac{dp}{dx}\right]_T \gtrless 0, \quad \text{если } x^{(2)} \gtrless x^{(1)};$$
$$\left[\frac{dT}{dx}\right]_p \lessgtr 0, \quad \text{если } x^{(2)} \gtrless x^{(1)},$$

где, также как и в дальнейшем, верхний индекс $^{(1)}$ означает раствор, $^{(2)}$ — пар.

Очевидно, что существенный интерес представляет решение вопроса о справедливости первого закона Коновалова для тройных систем; иначе говоря, существует ли в тройных системах подобная связь между изменениями концентраций и равновесных значений давления и температуры.

Термодинамическое рассмотрение этого в общей форме и составляет цель настоящей работы.

Специфика тройных систем (и вообще многокомпонентных) состоит в том, что в них возможно осуществить бесконечное множество способов изменения состава, тогда как в двойных системах возможен только один способ ($dx_1 = -dx_2$). Увеличение или уменьшение концентрации одного из компонентов тройной системы может быть достигнуто множеством способов. Характер изменения давления и температуры сосуществования раствора и пара зависит от избранного способа изменения состава. В связи с этим вопрос о применимости первого закона Коновалова к тройным системам должен решаться конкретно для каждого рассматриваемого способа изменения состава раствора. Беспредметно говорить о применимости закона Коновалова к тройным системам «вообще», без указания избранного способа изменения состава, как это иногда делается в литературе.

Каждому способу изменения состава тройного раствора в концентрационном треугольнике Гиббса будет отвечать семейство кривых составов, уравнение которого в общем виде можно записать так:

$$F(x_1^{(1)},\ x_2^{(1)},\ C) = 0,$$

где $x_1^{(1)}$ и $x_2^{(1)}$ — молярные доли первого и второго компонентов в растворе, а C — параметр, путем варьирования значений которого можно получить уравнение любой кривой рассматриваемого семейства. Будем считать, что

данном способе изменения состава тройного раствора закон Конова-
выполняется, если справедливы следующие неравенства:

$$\left[\frac{dp}{dx_i^{(1)}}\right]_{T,\ F=0} > 0 \quad \text{при } x_i^{(2)} > x_i^{(1)}, \tag{3а}$$

$$\left[\frac{dp}{dx_i^{(1)}}\right]_{T,\ F=0} < 0 \text{ при } x_i^{(2)} < x_i^{(1)}, \tag{3б}$$

$x_i^{(1)}$ означает молярную долю в растворе одного из компонентов; а ин-
: $F = 0$ указывает избранный способ изменения состава тройного
вора. Невыполнение закона характеризуется следующими неравен-
ми:

$$\left[\frac{dp}{dx_i^{(1)}}\right]_{T,\ F=0} > 0 \quad \text{при } x_i^{(2)} < x_i^{(1)}, \tag{4а}$$

$$\left[\frac{dp}{dx_i^{(1)}}\right]_{T,\ F=0} < 0 \quad \text{при } x_i^{(2)} > x_i^{(1)}. \tag{4б}$$

Неравенства, определяющие выполнение или невыполнение закона,
ведены только для изотермических условий. Также и в дальнейшем,
краткости изложения, будут рассматриваться только изотермические
овия, поскольку для изобарических условий все выводы могут быть
троены совершенно аналогично.

Как известно, в основу термодинамической теории тройных и более
кных систем может быть положено обобщенное дифференциальное
внение типа уравнения ван-дер-Ваальса [2]. Для тройных двухфазных
тем уравнение имеет вид:

$$v_{12}dp = \eta_{12}dT + \varphi_1 dx_1^{(1)} + \varphi_2 dx_2^{(1)}, \tag{5}$$

$$\varphi_1 = \zeta_{11}^{(1)}(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) + \zeta_{12}^{(1)}(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}),$$
$$\varphi_2 = \zeta_{12}^{(1)}(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) + \zeta_{22}^{(1)}(x_2^{(2)} - x_2^{(1)});$$

термодинамический потенциал Гиббса,

$$\zeta_{ik} = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x_i \partial x_k},$$

и η_{12} — дифференциальные молярные объемный и энтропийный эф-
ты для процесса испарения.

Уравнение (5) описывает влияние изменения состава тройного раствора
давление и температуру сосуществования раствора и пара при любом
собе изменения состава. Накладывая на (5) условие (2), получим урав-
ие, описывающее влияние изменения состава раствора на давление
и температуру (T) при данном способе изменения состава. Если из по-
енного таким образом уравнения будет следовать выполнение усло-
(3), а осуществление условий (4) окажется невозможным, то это значит,
при рассматриваемом способе изменения состава закон Коновалова
ет выполняться с термодинамической необходимостью. В противном
чае нарушение закона окажется термодинамически возможным. Такой
ий путь исследования и будет использован в дальнейшем.

Очевидно, что при некоторых способах изменения состава возможно вы-
нение закона в одной области составов растворов и невыполнение
другой. Переход из области подчинения в область неподчинения [от

условий (3) к условиям (4)] должен быть связан с изменением знака одн из неравенств в (3а) или (3б) [соотношения (3а) и (3б) содержат по два равенства каждое]. Но изменение знака в первом из неравенств может бы только при прохождении значения производной

$$\left[\frac{dp}{dx_i^{(1)}}\right]_{T,\ F=0}$$

через нуль, а во втором — при выполнении условия равенства моляр долей i-го компонента в растворе и паре. Поэтому концентрационные г ницы применимости первого закона Коновалова при любом способе изме ния состава раствора будут определяться соотношениями:

$$\left[\frac{dp}{dx_i^{(1)}}\right]_{T,\ F=0} = 0 \quad \text{на одной границе}$$

и

$$x_i^{(2)} = x_i^{(1)} \quad \text{на другой.}$$

Если условия (6) и (7) выполняются совместно (т. е. при одном и том составе раствора), то закон Коновалова будет справедлив во всей обла составов при данном способе изменения состава раствора. Если же окаж ся, что условия (6) и (7) выполняются при различных составах, то бу существовать область невыполнения закона. Легко видеть, что усло $\left[\frac{dp}{dx_i^{(1)}}\right]_{T,\ F=0} = 0$ будет выполняться в точках касания рассматривае кривых составов к изотермо-изобарам поверхности упругости па Таким образом, первая концентрационная граница может быть определ как геометрическое место точек касания семейства кривых составов оп деляемого уравнением (2)] к изотермо-изобарам поверхности упруго пара. Очевидно, что положение этой границы будет зависеть от избран способа изменения состава раствора. Определение второй концентрац ной границы, характеризующейся условием $x_i^{(2)} = x_i^{(1)}$, дадим несколь ниже.

В литературе широко распространено мнение о безоговорочной п менимости первого закона Коновалова к тройным системам. Наприм Г. Тамман [3] указывает, что «... у тройных смесей пар всегда богаче компонентом, прибавление которого повышает общее давление...» Та же, по существу, положения содержатся в монографиях В. Я. Анос и С. А. Погодина [4], Д. А. Петрова [5]. В. Я. Аносов и С. А. Погодин да такую формулировку: «пар относительно богаче тем компонентом, доб ление которого вызывает повышение общего давления».

Приведенные формулировки не сопровождаются какими-либо поя ниями, подтверждающими их справедливость *. Очевидно, что указан авторы имеют при этом в виду способ изменения состава путем добавле того или иного чистого компонента к тройному раствору, т. е. спо изменения состава тройного раствора по секущим концентрационного т угольника. Постановка вопроса о применимости первого закона Конова ва при изменении состава тройных растворов путем добавления чист компонента имеет практический смысл, но не может считаться общ поскольку указанный способ изменения состава является одним из бес

* Вопрос о применимости первого закона Коновалова к тройным системам сматривался более подробно в работе Н. Д. Литвинова [6]. Однако автор д ошибки в постановке вопроса и в преобразованиях использованного им уравне Сторонкина. Выводы Н. Д. Литвинова справедливы только для идеальных р творов.

шого множества возможных способов*. Кроме того, цитированные фор-ировки являются, вообще говоря, неправильными, что будет показа-ниже.

Перейдем к рассмотрению вопроса о применимости первого закона Ко-алова к тройным системам при некоторых конкретных способах из-ения состава раствора, представляющих вполне определенный теоре-еский или практический интерес.

ЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА ПО КРИВЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО УПРОЩЕНИЯ

Ранее одним из авторов уже исследовался вопрос о проявлении первого она Коновалова в многокомпонентных системах [2, 7]. При этом было зано, что при таком изменении состава тройного раствора, когда хими-кие потенциалы двух из трех компонентов изменяются на равные вели-ы, закон Коновалова выполняется с термодинамической необходимо-ю.

Действительно, пусть состав растворов изменяется так, что химические енциалы второго и третьего компонентов изменяются на равные вели-ы

$$D\mu_2^{(1)} = D\mu_3^{(1)}, \tag{8}$$

D — частный дифференциал по составу. Условие (8) может быть за-ано иначе:

$$D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_2}\right)^{(1)} = 0 \tag{8a}$$

$$\zeta_{12}^{(1)} dx_1^{(1)} + \zeta_{22}^{(1)} dx_2^{(1)} = 0. \tag{9}$$

Соотношение (9) можно рассматривать как дифференциальное уравне-семейства кривых составов, при движении по которым химические енциалы второго и третьего компонентов изменяются на равные ве-ины. Будем называть такие кривые кривыми термодинамического ощения.

Наложим условие (9), которое является частной дифференциальной мой общего уравнения (2), на обобщенное уравнение ван-дер-Ваальса тройных систем (5). Для этого, пользуясь (9), выразим в обобщен-уравнении $dx_2^{(1)}$ через $dx_1^{(1)}$. Тогда, после несложных преобразований едварительно раскрыв значения φ в (5)], получим для изотермических овий следующее уравнение:

$$v_{12} dp = \left[\frac{\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)} - (\zeta_{12}^{(1)})^2}{\zeta_{22}^{(1)}}\right](x_1^{(2)} - x_1^{(1)})\, dx_1^{(1)}, \tag{10}$$

отором

$$\zeta_{11}^{(1)}\zeta_{22}^{(1)} - (\zeta_{12}^{(1)})^2 = \begin{vmatrix} \zeta_{11}^{(1)} & \zeta_{12}^{(1)} \\ \zeta_{21}^{(1)} & \zeta_{22}^{(1)} \end{vmatrix} = \Delta_2^{(1)} > 0$$

$^{(1)}_{22} > 0$ согласно условиям устойчивости; $v_{12} > 0$ по своему физическому ислу.

Уравнение (10) перепишем так:

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\alpha} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{22}^{(1)}} \frac{(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})}{v_{12}}, \tag{11}$$

* При формулировании первого закона Коновалова часто говорят не об увели-ии концентрации компонента, а о добавлении компонента. Если в случае двойных творов эти формулировки являются тождественными, то в случае многокомпонент-растворов, благодаря множественности способов изменения составов, они имеют личный смысл. Это обстоятельство, очевидно, упускается из вида, когда формули-т первый закон Коновалова для тройных растворов.

где индекс α указывает, что изменение состава происходит в соответс вии с условиями термодинамического упрощения.

Из уравнения (11) следует, что знак производной $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\,\alpha}$ совпада со знаком разности $(x_1^{(2)}-x_1^{(1)})$. Следовательно, справедливо:

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\,\alpha} \gtreqless 0, \quad \text{если } x_1^{(2)} \gtreqless x_1^{(1)}. \qquad (1$$

Неравенства (12) аналогичны тем неравенствам, которые выражак первый закон Коновалова для двойных систем.

Из изложенного следует вывод, что при изменении состава тройно раствора по кривым термодинамического упрощения первый закон Кон валова выполняется с термодинамической необходимостью относительн того компонента, для которого не соблюдается условие термодинамическ го упрощения.

Если тройной раствор является идеальным, то условие (8а) принима вид:

$$D \ln \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = 0, \text{ т. е. } \frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = \text{const}. \qquad (1$$

Следовательно, в случае идеальных растворов кривые термодинам ческого упрощения являются секущими треугольника Гиббса. Очевидн что движение по секущей треугольника соответствует изменению соста тройного раствора путем добавления одного из компонентов. Отсюда сл дует вывод, что для идеальных тройных растворов при изменении их сост ва путем добавления одного из компонентов первый закон Коновалов справедлив *.

В случае реальных тройных растворов ход кривых термодинамическо упрощения не может быть выявлен полностью без экспериментально исследования системы. Однако можно показать, что кривые упрощени для реальных растворов обладают следующими свойствами:

1) выходят из вершин треугольника Гиббса и заканчиваются на прот воположных сторонах; поэтому существует три семейства кривы упрощения;

2) при выходе из вершин и при прохождении в непосредственной бл зости от сторон треугольника они совпадают с соответствующими сек щими треугольника Гиббса;

3) при выходе со стороны они имеют линейный ход, не совпадающи вообще говоря, с направлением секущих.

Ход кривых термодинамического упрощения впервые был выявле экспериментально Сторонкиным и Сусаревым [8] на примере систем $HCl-H_2O-H_2SO_4$.

Возвратимся к рассмотрению вопроса о концентрационных граница применимости закона Коновалова. Из уравнения (11) следует, что р венство нулю производной $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\,\alpha}$ может быть только в том случа если $x_1^{(2)} = x_1^{(1)}$. Следовательно, при изменении состава по кривым терм динамического упрощения оба граничных условия (6) и (7) выполняют совместно, и таким образом области невыполнения закона не существує С другой стороны, нетрудно видеть, что условие $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\,\alpha} = 0$ имеет мес в точках касания кривых упрощения к изотермо-изобарам поверхнос

* К этому результату пришел другим путем Н. Д. Литвинов [6].

угости пара. В этих же точках выполняется и условие второй границы $= x_1^{(1)}$. Таким образом, вторая концентрационная граница может быть еделена как геометрическое место точек касания семейства кривых модинамического упрощения к изотермо-изобарам. Очевидно, что по-кение этой границы для данной системы не зависит от рассматриваемого соба изменения состава раствора.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА ПУТЕМ ДОБАВЛЕНИЯ ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ

Перейдем к рассмотрению практически важного способа изменения со-ва тройного раствора путем добавления одного из компонентов, т. е. по ущим треугольника Гиббса. Как уже указывалось выше, в литературе етерогенным равновесиям распространено мнение, что при таком способе менения состава первый закон Коновалова справедлив для тройных тем.

Наложим на обобщенное уравнение ван-дер-Ваальса (5) условия по-янства температуры и изменения состава по секущим, т. е. $x_2^{(1)}/x_3^{(1)} =$ const. Наложение условия относительно изменения состава позволяет разить $dx_2^{(1)}$ через $dx_1^{(1)}$ следующим образом:

$$\frac{x_2^{(1)}}{x_3^{(1)}} = \frac{x_2^{(1)}}{1 - x_1^{(1)} - x_2^{(1)}} = \text{const} \equiv c,$$

куда

$$x_2^{(1)} = \frac{c}{1+c}(1 - x_1^{(1)}).$$

Обозначим отношение $\frac{c}{1+c}$, имеющее постоянное значение для дан-й секущей, через k. Тогда

$$dx_2^{(1)} = -k dx_1^{(1)}. \tag{14}$$

Используя (14), из уравнения (5) после простых преобразований по-лаем

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T, x_2/x_3=c} = \frac{(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})(\zeta_{11} - k\zeta_{21}) + (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})(\zeta_{12} - k\zeta_{22})}{v_{12}}. \tag{15}$$

Из уравнения (15) следует, что знак производной $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\ x_2/x_3=c}$ совпадает со знаком разности $(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})$. Следовательно, нет ника-х оснований считать, что не может быть случая, когда

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\ x_2/x_3=c} > 0, \text{ а } x_1^{(2)} < x_1^{(1)},$$

и, наоборот,

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\ x_2/x_3=c} < 0, \text{ а } x_1^{(2)} > x_1^{(1)}.$$

Следовательно, невыполнение первого закона Коновалова при изме-нии состава тройного раствора путем добавления одного из компонен-в является термодинамически возможным.

Установим, для какого типа тройных систем и в какой области ставов невыполнение закона при изменении состава раствора по секу-

щим обязательно имеет место. При таком способе изменения со в соответствии с данными ранее определениями, одна из концентра ных границ будет являться геометрическим местом точек касания щих к изотермо-изобарам (рис. 1, *а*). На этой границе будет выполн условие $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,x_2/x_3=c} = 0$. Другой границей (как и всегда) буде метрическое место точек касания кривых термодинамического упро к изотермо-изобарам (рис. 1, *б*). Для этой границы справедливо ус $x_1^{(2)} = x_1^{(1)}$. Поскольку в реальных системах направление кривых т динамического упрощения не совпадает с направлением секущих очевидно, что указанные две границы занимают различное положе

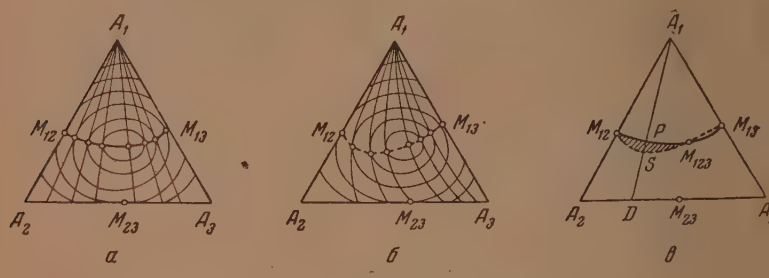


Рис. 1

треугольнике концентраций. Между ними будет заключена облас подчинения закону Коновалова (рис. 1, *в*, — заштрихованная площа

Рассмотрим рис. 1, *в* подробнее. Предположим, что состав тр раствора изменяется по секущей A_1D (к двойному раствору сост добавляется чистый компонент A_1). На участке секущей DS $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,x_2/x_3=c} > 0$ и $x_1^{(2)} > x_1^{(1)}$. В точке S выполняется условие $x_1^{(2)}$ в точке P $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,x_2/x_3=c} = 0$. На участке же секущей между то S и P оказывается, что $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,x_2/x_3=c} > 0$, но $x_1^{(2)} < x_1^{(1)}$, т. е. сп ливы неравенства, указывающие на невыполнение закона Конов На участке PA_1 вновь имеем условия выполнения закона: $\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,x_2/x_3}$ и $x_1^{(2)} < x_1^{(1)}$.

В тройных системах, имеющих три бинарных азеотропа, как гра так и область неподчинения, схематически изображенные на рис. 1 для компонента A_1, будут существовать и для двух других компон Обе концентрационные границы каждой из областей неподчинения общие начало и конец в точках двойных азеотропов (точки M на и совпадают между собой внутри треугольника только в точке тр азеотропа, если таковой имеется. По секущим, проходящим через тройного азеотропа, закон Коновалова будет выполняться на в протяжении. В тройных системах, имеющих только один бинарны троп, области неподчинения будут, во всяком случае, относительн

* Исключая область непосредственной близости к одной из вершин треуг концентраций, где ход кривых термодинамического упрощения совпадает секущих.

понентов, образующих двойной азеотроп. В системах, не образую- азеотропов, областей неподчинения может не быть.

На основании изложенного можно сделать следующий вывод: в трой- системах, образующих азеотропные смеси (и, следовательно, имею- складки на поверхности упругости пара), при изменении состава вора добавлением одного из компонентов существуют области невы- нения первого закона Коновалова. Иначе говоря, при некоторых со- ах тройного раствора добавление компонента, содержание которого ре больше, чем в растворе, приводит к понижению общего давления .

Следовательно, распространенное в литературе мнение по этому во- у является неправильным.

Области неподчинения не могут быть выявлены точно без эксперимен- ного исследования равновесия раствор — пар в данной системе. ако их примерное расположение может быть легко определено на ос- нии формы поверхности упругости пара или даже по данным только ставах азеотропных смесей. Такая возможность объясняется тем, что мо существование, и положение областей неподчинения связаны со дками на поверхности упругости пара. Отметим, что подобные же вы- справедливы и для изобарических условий.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА В НАПРАВЛЕНИИ ХОДА СКЛАДОК НА ПОВЕРХНОСТЯХ ДАВЛЕНИЯ ПАРА И ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

Как известно, образование складок на поверхностях давления и тем- туры сосуществования раствора и пара связано с явлением азео- ии. Рассмотрим тройную систему (рис. 2), в которой компоненты A_1 з образуют азеотроп с максимумом ения (точка M). На рисунке изобра- ы также проекции изотермо-изобар рхности давления.

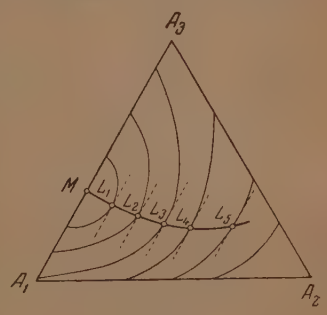


Рис. 2

Азеотроп M порождает складку на по- ности давления. Если будем пересе- P-поверхность плоскостями, парал- ными грани призмы A_1A_3, то в сече- х получим кривые, имеющие макси- ы. Кривую на P-поверхности, явля- ются геометрическим местом точек симумов, будем называть кривой не- ных экстремумов. Очевидно, что про- ей кривой неполных экстремумов на угольник концентраций будет кри- $ML_1L_2L_3$... на рис. 2. Эту кривую будем называть кривой составов олных экстремумов.

Выясним, какая существует связь при движении по кривой составов олных экстремумов между изменениями равновесного давления и со- ошением концентраций компонента A_2 в растворе и паре.

Из обобщенного уравнения ван-дер-Ваальса (5) следует, что дифферен- льное уравнение семейства изотермо-изобар (p и T постоянны) имеет

$$\left(\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right)_{p,T} = -\frac{\varphi_1}{\varphi_2}. \tag{16}$$

На кривой $ML_1L_2L_3\cdots$ (рис. 2) молярная доля $x_2^{(1)}$ для каждой из термо-изобар имеет максимальное значение. Поэтому в каждой ке на кривой составов неполных экстремумов имеет место

$\left[\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}}\right]_{p,T} = 0$, что может быть, согласно (16), только при выполн условия:

$$\varphi_1 = \zeta_{11}^{(1)}(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) + \zeta_{12}^{(1)}(x_2^{(2)} - x_2^{(1)}) = 0.$$

Если на обобщенное уравнение (5) для изотермических условий ложить условие изменения состава тройного раствора по кривой со вов неполных экстремумов, то получим такое выражение:

$$\left[\frac{dp}{dx_2^{(1)}}\right]_{T,\varphi_1=0} = \frac{\varphi_2}{v_{12}} = \frac{\zeta_{12}^{(1)}(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) + \zeta_{22}^{(1)}(x_2^{(2)} - x_2^{(1)})}{v_{12}}.$$

Но из (17) следует, что

$$(x_1^{(2)} - x_1^{(1)}) = -\frac{\zeta_{12}^{(1)}(x_2^{(2)} - x_2^{(1)})}{\zeta_{11}^{(1)}},$$

Подставив (19) в (18), легко получим

$$\left[\frac{dp}{dx_2^{(1)}}\right]_{T,\varphi_1=0} = \frac{\Delta_2^{(1)}}{\zeta_{11}^{(1)}}\frac{(x_2^{(2)} - x_2^{(1)})}{v_{12}},$$

где $\Delta_2^{(1)}$, $\zeta_{11}^{(1)}$ и v_{12} положительны [см. пояснения к уравнению (10)]. (20) следует, что $\left[\frac{dp}{dx_2^{(1)}}\right]_{T,\varphi_1=0} \gtrless 0$, если $x_2^{(2)} \gtrless x_2^{(1)}$, т. е. получили соо шения, аналогичные выражающим первый закон Коновалова.

Следовательно, можно сделать вывод, что при изменении состава тр ного раствора по кривым составов неполных экстремумов первый за Коновалова выполняется с термодинамической необходимостью.

Кривые неполных экстремумов расположены на складках, но не со дают точно с лощинной или хребтовой кривой P-поверхности, они прохо вдоль последних кривых. Но весьма вероятно полагать, что хара изменения параметров равновесия на кривой неполных экстремумо на лощинной или хребтовой кривой одинаков. Это обстоятельство по ляет сделать более общий вывод о том, что первый закон Коновал справедлив при изменении состава раствора по направлению хода скла поверхности давления (температуры кипения).

Эти выводы были сделаны ранее в несколько другой форме одним авторов [2, 9].

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА РАСТВОРА ПО КРИВЫМ ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИ

Исследование применимости закона Коновалова при изменении ства тройных (многокомпонентных) растворов по кривым откры испарения, т. е. в результате процессов непрерывных фазовых пре щений, представляет большой практический и теоретический инте Однако на рассмотрении этого вопроса мы остановимся весьма кратко, как его решение, по существу дела, было дано ранее [10—12].

Уравнение кривых открытого испарения было выведено Шрейне керсом [10] и имеет следующий вид:

$$\frac{dx_2^{(1)}}{dx_1^{(1)}} = \frac{x_2^{(2)} - x_2^{(1)}}{x_1^{(2)} - x_1^{(1)}}.$$

Если в обобщенном уравнении ван-дер-Ваальса (5), записанном изотермических условий, выразить $dx_2^{(1)}$ через $dx_1^{(1)}$ на основании (21)

простых алгебраических преобразований придем к выражению:

$$\left.\right)_{T,\gamma} = \frac{\zeta_{11}^{(1)}(x_1^{(2)}-x_1^{(1)})^2 + 2\zeta_{12}^{(1)}(x_2^{(2)}-x_2^{(1)})(x_1^{(2)}-x_1^{(1)}) + \zeta_{22}^{(1)}(x_2^{(2)}-x_2^{(1)})^2}{v_{12}(x_1^{(2)}-x_1^{(1)})}, \quad (22)$$

индекс γ указывает на изменение состава по кривым открытого ения.

(22) числитель правой части представляет собой квадратичную , определитель которой положителен в силу условий устойчивости. вательно, и квадратичная форма также положительна. Поэтому производной $[dp/dx_1^{(1)}]_{T,\gamma}$ определяется только знаком разности $-x_1^{(1)}$). Иначе говоря,

$$\left[\frac{dp}{dx_1^{(1)}}\right]_{T,\gamma} \gtreqless 0, \text{ если } x_1^{(2)} \gtreqless x_1^{(1)}. \quad (23)$$

сли бы в уравнении (5) выразить $dx_1^{(1)}$ через $dx_2^{(1)}$, то таким же пу- олучили бы

$$\left[\frac{dp}{dx_2^{(1)}}\right]_{T,\gamma} \gtreqless 0, \text{ если } x_2^{(2)} \gtreqless x_2^{(1)}. \quad (24)$$

ри этом (23) и (24) были бы справедливы одновременно. Из изло- ого следует вывод, что при процессах открытого испарения тройных оров первый закон Коновалова выполняется с термодинамической одимостью.

ВЫВОДЫ

Дано общее решение вопроса о применимости первого закона Ко- ова к тройным и более сложным растворам.

Обсужден вопрос о применимости первого закона Коновалова йным растворам при изменении составов по кривым термодинамиче- упрощения, секущим треугольника составов, кривым неполных емумов и кривым открытого испарения.

енинградский государственный
иверситет им. А. А. Жданова

Поступила
7.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

П. Коновалов, Об упругости пара растворов, Изд-во АН СССР, Л., 1928.
В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия много- мпонентных систем, Изд-во ЛГУ, Л., 1948.
Тамман, Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, Химтеорет, 1935, стр. 182.
Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического ализа, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 706.
А. Петров, Тройные системы, Изд-во АН СССР, М., 1953.
Д. Литвинов, Журн. физ. химии, 12, 1761, 1952.
В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 15, 68, 1941.
В. Сторонкин и М. П. Сусарев, Вестн. Лен. гос. ун-та, 6, 119, 52.
В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 21, 1069, 1947.
A. H. Schreinemakers, Zs., phys., Chem., 36, 413, 1901.
Haase, Zs., Naturforcsh., 4a, 342, 1949.
Киш, Диссертация, Лен. гос. ун-т, 1954.

ИЗОБАРНО-ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ОБРАЗОВАНИ ГИДРОКСОИОНОВ И ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ ГИДРОКСИКИСЛО

Н. В. Аксельруд

В химической технологии, аналитической химии и в разных облас техники занимают большое место процессы разделения металлов, ос ванные на различии в условиях образования их труднорастворимых гид окисей или основных солей.

Труднорастворимые гидроокиси металлов можно осаждать из кисл растворов, подщелачивая последние, или из щелочных растворов гидрок солей разложением их, в частности, путем подкисления.

Вопросу осаждения гидроокисей и основных солей подщелачиванием ки растворов в последнее время посвящено большое число работ. В недавно выш работе В. Л. Хейфеца и А. Л. Ротиняна [1] рассмотрены общие физико-химич основы этих процессов. Рассмотрены связь между изобарным потенциалом обр ния труднорастворимых гидратов окислов металлов и равновесными величинам их осаждения, связь между изобарным потенциалом образования труднораствор основных солей и pH раствора, из которого они осаждаются, а также некотор кономерности, связывающие pH образования основных солей с их составом и акти стью средней соли в растворе. Показана возможность расчета стандартных изобар потенциалов образования гидроокисей и основных солей по измерениям pH раств равновесных с твердой фазой чистой гидроокиси или основной соли.

Указанные авторы по имеющимся в литературе данным вычислили станда изобарные потенциалы образования гидроокисей и основных солей ряда метал ионов и элементов. Они также определили стандартные изобарные потенциалы об зования труднорастворимых соединений никеля, осаждаемых щелочью из сульфат раствора [2] и дибората никеля [3].

Для гидроокисей многих металлов не были известны значен таких термодинамических постоянных, как стандартные изобарные по тенциалы. Недавно Н. П. Жук [4] вычислил стандартные изобарные потен циалы и энтропии для большинства труднорастворимых гидроокисей по значениям произведения растворимости и стандартных изобарных по тенциалов ионов, на которые распадаются гидроокиси.

Вопросу осаждения гидроокисей из растворов гидроксосолей так посвящено много работ, однако не рассмотрены значения термодинам ческих функций образования этих соединений.

В данной работе приведены результаты вычисления стандартных и барных потенциалов образования гидроксоионов и труднорастворим гидроксикислот.

Процесс образования гидроксоиона из гидроокиси металла и гид ксильных ионов может быть выражен такой схемой:

$$M(OH)_n + mOH' \rightleftarrows M(OH)_{n+m}^{m-}.$$

Если водный раствор гидроксикислоты находится в равновесии с тв дой гидроокисью, то изобарно-изотермический потенциал электроли в обеих фазах должен быть одинаков, т. е.

$$(\Delta Z_{298^\circ})_{M(OH)_n} = (\Delta Z_{298^\circ})_{M(OH)_{n+m}^{m-}} - m(\Delta Z_{298^\circ})_{OH'}$$

$$\Delta Z^0_{M(OH)_n} + RT \ln a_{M(OH)_n} = \Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}} + RT \ln a_{M(OH)^{m-}_{n+m}} - \\ - (m\Delta Z^0_{OH'} + m\,RT \ln a_{OH'}), \quad (3)$$

$Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}}$, $\Delta Z^0_{M(OH)_n}$, $\Delta Z^0_{OH'}$ — стандартные изобарные потенциалы -ования из элементов соответственно ионов $M(OH)^{m-}_{n+m}$, $M(OH)_n$ и OH'. стандартном состоянии для твердой гидроокиси $a_{M(OH)_n} = 1$ и $_{OH)_n} = 0$. Заменив в уравнении (3) $a_{OH'}$ через K_W, напишем уравне- 3) в таком виде:

$$I = \frac{\Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}} - \Delta Z^0_{M(OH)_n} - m\Delta Z^0_{OH'}}{2{,}3\,mRT} - \lg K_W + \frac{1}{m} \lg a_{M(OH)^{m-}_{n+m}}. \quad (4)$$

з уравнения (4) видно, что, зная $\Delta Z^0_{M(OH)_n}$ и $\Delta Z^0_{OH'}$, а также равно- е значение pH образования гидроокиси при данной активности гид- оионов, можно вычислить стандартный изобарный потенциал образова- гидроксоиона из элементов, являющийся важной термодинамической цией.

тандартные изобарные потенциалы гидроксоионов можно также вы- ить по значениям произведения растворимости труднорастворимых оксикислот $[M(OH)^{m-}_{n+m}][H^+]^m = \Pi'_p$ и изобарных потенциалов гид- исей и OH'-ионов.

Известно, что равновесие гетерогенной системы гидроксосоль — гидро- ь металла — вода выражается следующим соотношением [5]:

$$pH = \frac{1}{m} \lg \frac{a_{M(OH)^{m-}_{n+m}}}{\Pi'_p}. \quad (5)$$

бинируя уравнения (4) и (5), получаем

$$\Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}} = \Delta Z^0_{M(OH)_n} + m\Delta Z^0_{OH'} - 2{,}3\,RT \lg \Pi'_p + 2{,}3\,mR \lg K_W. \quad (6)$$

ользуясь уравнением (6), можно также вычислить произведение рас- имости, зная изобарный потенциал гидроксоиона.

ыражение $2{,}3\,RT \lg \Pi'_p$ в уравнении (6) по сути является изобарным ициалом реакции образования гидроксикислоты из ионов (ΔZ^0_7):

$$M(OH)^{m-}_{n+m} + m\,H^+ \rightleftarrows H_m\,M(OH)_{n+m}, \quad (7)$$

как $\Delta Z^0_7 = -RT \lg K = 2{,}3\,RT \lg \Pi'_p$.

ля равновесного процесса (7) можно также написать

$$\Delta Z^0_{H_mM(OH)_{n+m}} + RT \ln a_{H_mM(OH)_{n+m}} = m\Delta Z^0_{H^+} + mRT \ln a_{H^+} + \\ + \Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}} + RT \ln a_{M(OH)^{m-}_{n+m}}. \quad (8)$$

ак как в стандартном состоянии $\ln a_{H_mM(OH)_{n+m}}$ равно нулю, $a_{M(OH)^{m-}_{n+m}} \cdot a^m_{H^+}$ равно $\ln \Pi'_p$, то

$$\lg \Pi'_p = \frac{\Delta Z^0_{H_mM(OH)_{n+m}} - \Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}}}{2{,}3\,RT}. \quad (9)$$

Решая уравнение (6) относительно $\lg \Pi'_p$ и приравнивая правые части в образованного уравнении (6) и (9), получаем

$$\Delta Z^0_{H_mM(OH)_{n+m}} = 2{,}3\, mRT \lg K_W + \Delta Z^0_{M(OH)_n} + m\Delta Z^0_{OH'}. \quad (10)$$

По этому уравнению можно вычислить стандартные изобарные потенциалы гидроксикислот по стандартным изобарным потенциалам гидроксидов металлов и гидроксильных ионов.

В табл. 1 приведены изобарные потенциалы образования труднорастворимых гидроксикислот, вычисленные по уравнению (10) ($\Delta Z^0_{OH'} = -37{,}585$ ккал/г-ион).

Таблица 1

Вычисленные стандартные изобарно-изотермические потенциалы труднорастворимых гидроксикислот

Вещество	$\Delta Z^0_{M(OH)_n}$, ккал/г-ион	$\Delta Z^0_{H_mM(OH)_{n+m}}$ ккал/г-ион вычислено по ур-нию (10)	Вещество	$\Delta Z^0_{M(OH)_n}$, ккал/г-ион	$\Delta Z^0_{H_mM(OH)_n}$ ккал/г-ион вычислено по ур-нию (10)
$HCu(OH)_3$	— 85,90	—142,55	$H_4Sn(OH)_6$	—115,96	—342,56
$HAg(OH)_2$	— 29,83	— 86,48	$H_4Pb(OH)_6$	—102,20	—328,80
$H_2Cu(OH)_4$	— 85,90	—199,20	$H_2Sn(OH)_6$	—226,00	—339,30
$H_2Be(OH)_4$	—179,27	—292,57	$HSb(OH)_4$	—152,62	—209,27
$H_2Zn(OH)_4$	—132,66	—245,96	$HBi(OH)_4$	—138,55	—195,20
$H_2Cd(OH)_4$	—112,75	—226,05	$H_3Sb(OH)_6$	—152,62	—322,57
$H_4Zn(OH)_6$	—132,66	—359,26	$H_3Bi(OH)_6$	—138,55	—308,50
$H_4Cd(OH)_6$	—112,75	—339,35	$HCr(OH)_4$	—202,92	—259,57
$HAl(OH)_4$	—272,40	—329,05	$H_3Cr(OH)_6$	—202,92	—372,87
$HSc(OH)_4$	—294,66	—351,31	$H_2Mn(OH)_4$	—143,10	—256,30
$HLa(OH)_4$	—312,96	—369,61	$HMn(OH)_4$	—190,00	—246,65
$H_3Al(OH)_6$	—272,40	—442,35	$H_3Mn(OH)_6$	—190,00	—359,95
$H_3Sc(OH)_6$	—294,66	—464,61	$H_2Fe(OH)_4$	—115,64	—228,94
$H_3La(OH)_6$	—312,96	—482,91	$H_2Co(OH)_4$	—108,89	—222,60
$HGa(OH)_4$	—198,88	—255,53	$H_2Ni(OH)_4$	—106,56	—219,86
$HTl(OH)_4$	—122,53	—179,18	$HFe(OH)_4$	—166,30	—222,95
$H_3Ga(OH)_6$	—198,88	—368,83	$HCo(OH)_4$	—141,27	—197,92
$H_3Tl(OH)_6$	—122,53	—292,48	$H_3Fe(OH)_6$	—166,30	—336,25
$HSn(OH)_3$	—115,96	—172,61	$H_3Co(OH)_6$	—141,27	—311,22
$HPb(OH)_3$	—102,20	—158,85	$H_2Pd(OH)_4$	— 69,63	—182,93
$H_2Sn(OH)_4$	—115,96	—229,25	$H_2Pt(OH)_4$	— 67,56	—180,86
$H_2Pb(OH)_4$	—102,20	—215,50	$H_4Pd(OH)_6$	— 69,63	—296,23
			$H_4Pt(OH)_6$	— 67,56	—294,16

Стандартные изобарные потенциалы гидроксоионов, вычисленные по уравнению (6) или (9), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вычисленные стандартные изобарные потенциалы некоторых гидроксоионов

Гидроксоион	Π'_p гидроксикислоты	$\Delta Z_T^0 = 2{,}3RT\lg\Pi'_p$ ккал/г-ион	$\Delta Z^0_{M(OH)_m^{-}{}_{n+m}}$ ккал/г-ион
$[Al(OH)_4]'$	$3{,}7\cdot10^{-15}$	—19,66	—309,39
$[Zn(OH)_4]''$ . . .	$7{,}0\cdot10^{-30}$	—39,71	—206,25
$[HZn(OH)_4]'$ . . .	$2{,}1\cdot10^{-16}$	—21,35	—222,61
$[HCd(OH)_4]'$ . . .	$1{,}0\cdot10^{-19}$	—25,88	—198,17
$[HSn(OH)_4]'$ . . .	$6{,}0\cdot10^{-19}$	—23,45	—201,80
$[Ag(OH)_2]'$	$2{,}0\cdot10^{-18}$	—24,10	— 62,38

Величины произведения растворимости гидроксикислот взяты из спра-чной литературы [6].

Следует отметить, что по мере уточнения значения Π'_p будут уточне-и значения $\Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}}$.

Мы также воспользовались данными наших исследований по опреде-нию зависимости значений величин pH от концентрации гидроксоионов равновесной системе: водный раствор алюмината — гидроокись алюми-ия, для определения стандартно-изобарного потенциала гидроксо-юминатного иона и произведения ıствоpимости гидроксоалюминатной ıислоты.

Из уравнений (4) и (10) следует, го

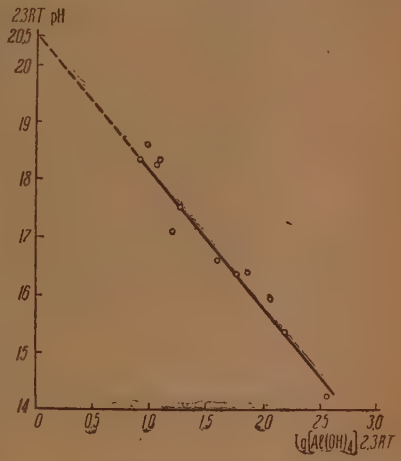
$$2{,}3\,mRT\,\mathrm{pH} = -\Delta Z^0_{H_m M(OH)_{n+m}} + \Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}} + 2{,}3\,RT\lg a_{M(OH)^{m-}_{n+m}} \quad (11)$$

Поэтому при нанесении на гра-ик зависимости $2{,}3\,mRT$ pH от $,3\ RT\lg a_{M(OH)^{m-}_{n+m}}$ получаем пря-ую. Если ее экстраполировать до ересечения с осью ординат, она ересечет на оси величину a, равную

$$-\Delta Z^0_{H_m M(OH)_{n+m}} + \Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}};$$

тсюда

$$\Delta Z^0_{M(OH)^{m-}_{n+m}} = \Delta Z^0_{H_m M(OH)_{n+m}} + a.$$



Определение $\Delta Z^0_{Al(OH)_4^-}$ — по зависимости равновесного pH раствора от $[Al(OH)_4^-]$

На рисунке нанесены экспериментальные данные зависимости pH саждения гидроокиси алюминия от концентрации гидроксоионов алюминия растворе. Из этих данных находим, что $\Delta Z^0_{Al(OH)_4} = -308{,}5$ ккал/г-ион, то довольно хорошо совпадает с вычисленной величиной по имеющимся литературе произведениям растворимости (табл. 2).

Пользуясь уравнением (6), мы вычислили произведение растворимости $Al(OH)_4'$] $[H^+]$ по экспериментально найденному стандартному изобарному отенциалу, равное $9{,}45\cdot10^{-16}$. Эта величина довольно близка к той, ко-орая была найдена при изучении равновесия и равна $3{,}7\cdot10^{-15}$ [7].

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность расчета стандартных изобарных потенциалов бразования гидроксоионов из измерений pH растворов гидроксосолей, авновесных с твердой фазой гидроокиси данного металла.

2. По имеющимся в литературе данным вычислены изобарные потен-иалы образования гидроксоионов и труднорастворенных гидроксикислот.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
8. IV. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Хейфец и А. Л. Ротинян, Журн. общ. химии, 24, 930, 19
2. А. Л. Ротинян, В. Л. Хейфец, Е. С. Козич и Е. Н. Капл на, Журн. общ. химии, 24, 1294, 1954.
3. В. Л. Хейфец, А. Л. Ротинян, Е. С. Козич, Е. Н. Каплин Журн. общ. химии, 24, 1484, 1954.
4. Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 28, 1523, 1954.
5. Н. В. Аксельруд, Л. И. Каганова, Укр. хим. журн., 17, 837, 19
6. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., 1923.
7. R. E. Slade, Zs. Electrochem., 17, 262, 1911.

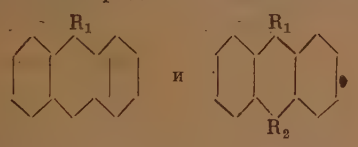
ИССЛЕДОВАНИЕ АБСОРБЦИИ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕЗОАЛКИЛ- И МЕЗОАРИЛПРОИЗВОДНЫХ АНТРАЦЕНА

А. С. Черкасов

Абсорбция и люминесценция алкил- и арилзамещенных антрацена зучались рядом авторов, однако лишь немногие работы посвящены ыяснению влияния на оптические свойства введения в антраценовое дро различных заместителей.

Спектры поглощения большого числа производных антрацена были получены жонсом [1], который сделал попытку связать изменения спектров с природой заме-ителей и их расположением в антраценовом ядре. Данные о спектрах флуоресцен-ии некоторых алкилпроизводных имеются в работе Э. В. Шпольского с сотр. [2]. озднее Ф. И. Половиковым [3] были измерены и абсолютные энергетические выходы луоресценции для растворов тех же производных антрацена в этиловом спирте и нзоле. Боуэном и Куком [4] были определены абсолютные квантовые выходы 9-енилантрацена и 9,10-дифенилантрацена.

С целью выяснения влияния различных алкильных и арильных заме-ителей на абсорбционные и люминесцентные свойства нами было про-едено изучение спектров поглощения, спектров флуоресценции и кванто-ых выходов флуоресценции ряда мезозамещенных антрацена типа



де R_1 и R_2 — алкильные или арильные радикалы.

Исследовались следующие соединения: антрацен, 9-метилантрацен, этилантрацен, 9-н-пропилантрацен, 9-н-бутилантрацен, 9-изобутилан-рацен, 9-фенилантрацен, 9, 10-диметилантрацен, 9,10-ди-н-пропилантра-ен, 9,10-дифенилантрацен, 9-фенил-10-α-нафтилантрацен, 9,10-ди-α-наф-илантрацен.

Для исследования использовался синтетический антрацен высшей очистки. роизводные антрацена синтезировались нами через магнийорганические соедине-ия и тщательно очищались многократной перекристаллизацией и, в ряде случаев, роматографически.

Спектры поглощения перечисленных выше соединений изучались при помощи тоэлектрического спектрофотометра СФ-4. Спектры флуоресценции исследовались светосильном монохроматоре с диффракционной решеткой и фотоэлектрическим иемником энергии*. Спектральная чувствительность установки была предварительно определена градуировкой по источнику с известным распределением энергии. Воз-ждение производилось группой ртутных линий с длиной волны ~366 mμ, выде-емой фильтрами. Ртутная лампа питалась от сети переменного тока через стабили-тор. Квантовые выходы флуоресценции определялись методом сравнения флуорес-нции раствора исследуемого соединения с флуоресценцией раствора антрацена по едующей схеме.

Приготавливались растворы исследуемых соединений таких концентраций, обы они имели в одинаковых слоях одно и то же поглощение света с длиной волны 6 mμ. В одинаковых условиях (одна и та же ширина щели монохроматора и интен-вность возбуждающего света, фиксированное положение кюветы с раствором т. д.) измерялись интенсивности флуоресценции в нескольких точках спектра. Полу-нные значения интенсивностей определяли масштаб для построения кривых пред-

* Считаем своим долгом выразить благодарность Б. С. Непоренту за предоставле-е нам возможности производить измерения на его установке.

варительно найденного распределения энергии флуоресценции по частотам. В этом случае отношение площадей, ограничиваемых кривыми распределения энергии флуоресценции исследуемых соединений и осью частот, к найденной таким же образом площади для антрацена и дает выходы флуоресценции этих соединений по отношению к выходу флуоресценции антрацена. Так как на графике откладывалась энергия флуоресценции в единицах, пропорциональных числу квантов, то в результате получался относительный квантовый выход.

В качестве растворителя при изучении поглощения и флуоресценции производных антрацена применялся этиловый спирт. Концентрации флуоресцирующих соединений при измерении спектров флуоресценции и выходов флуоресценции были 10^{-4}—10 моль/л. Измерения производились при температуре 20°.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Спектры поглощения мезоалкил- и мезоарилзамещенных антрацен в исследованной области спектра 220—420 mμ сходны между собой и с спектром поглощения незамещенного антрацена. Как видно на рис. и 2, они резко разделяются на две полосы, соответствующие различны

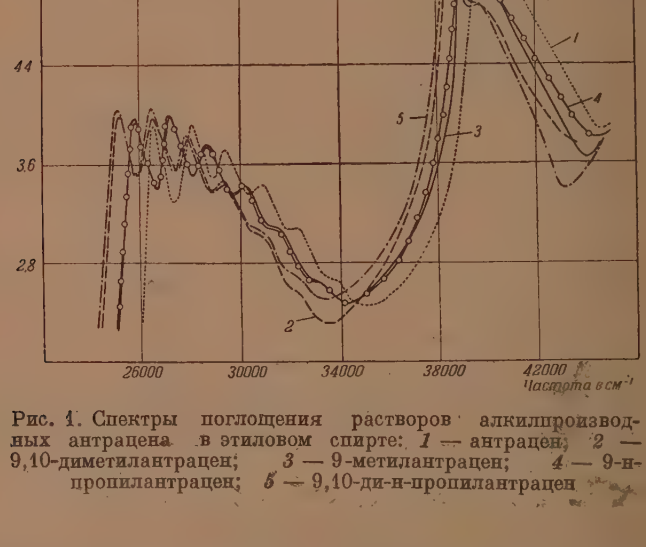


Рис. 1. Спектры поглощения растворов алкилпроизводных антрацена в этиловом спирте: *1* — антрацен; *2* — 9,10-диметилантрацен; *3* — 9-метилантрацен; *4* — 9-н-пропилантрацен; *5* — 9,10-ди-н-пропилантрацен

электронным переходам. Длинноволновая полоса имеет отчетливо выраженную колебательную структуру, у производных антрацена несколько более размытую, чем у антрацена. Вторичные максимумы, заметны в виде перегибов на кривой поглощения с коротковолновой стороны колебательных полос в спектре поглощения антрацена, слабо выражены у его алкильных производных и совершенно исчезают у арильных производных. Разность частот между главными максимумами поглощения длинноволновой полосы приблизительно одинакова для всех изучавшихся производных антрацена и равна 1400 ± 50 $см^{-1}$.

В области коротковолновой полосы, кроме основного максимума поглощения, наблюдается еще максимум (у алкилантраценов) или перегиб на кривой поглощения (у антрацена и у арилантраценов), расположенный на ~1000 $см^{-1}$ дальше в область бо́льших частот.

Несколько отличаются от спектров других производных антрацена спектры поглощения 9-фенил-10-α-нафтилантрацена и 9,10-ди-α-нафтилантрацена, у которых наблюдается сильное поглощение (более значительное у динафтилантрацена) в области между первой и второй полосами погло-

ения. Появление поглощения в этой области у производных антрацена, одержащих нафтильные радикалы, обуславливается, очевидно, поглощением нафтильными хромофорами, на что указывает довольно близкое овпадение положения слабых максимумов на кривой поглощения 9,10-ди-.-нафтилантрацена с максимумами поглощения α-метилнафталина [1].

Спектры поглощения как мезоалкилзамещенных антрацена, так и ıезоарилзамещенных антрацена сдвинуты по сравнению со спектром антрацена в сторону бо́льших длин волн. Наибольшее влияние на сдвиг спектра оказывают алкильные заместители, а среди них заместители с бо́льшим

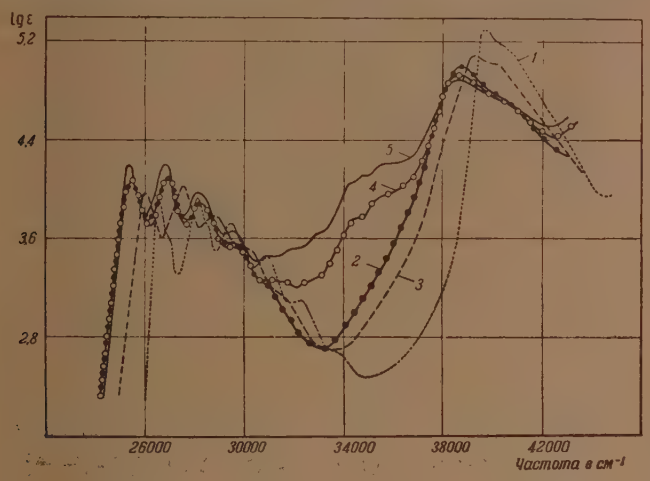


Рис. 2. Спектры поглощения растворов арилпроизводных антрацена в этиловом спирте: *1* — антрацен; *2* — 9,10-дифенилантрацен; *3* — 9-фенилантрацен; *4* — 9-фенил-10-(α-нафтил)антрацен; *5* — 9,10-ди-(α-нафтил)антрацен.

молекулярным весом. Так, положения соответствующих максимумов длинноволновой полосы смещены у 9-фенилантрацена на 600—650 см$^{-1}$, у 9-метилантрацена — на 725—750 см$^{-1}$, у 9-н-пропилантрацена — на 750—800 см$^{-1}$ и у нормального и изобутилантрацена — на 800—850 см$^{-1}$ (см. табл. 2). Введение в мезоположение антраценового ядра второй алкильной или арильной группы приводит к увеличению смещения спектра также в два раза. Оно равно у 9,10-дифенилантрацена 1175—1250 см$^{-1}$, у 9,10-диметилантрацена 1525—1575 см$^{-1}$ и у 9,10-ди-н-пропилантрацена 1550—1600 см$^{-1}$.

Максимум поглощения коротковолновой полосы также смещается в длинноволновую сторону, но меньше, чем максимумы поглощения длинноволновой полосы в случае монозамещенных на ~150 см$^{-1}$, в случае дизамещенных на ~300 см$^{-1}$. Исключение представляют только 9-фенил-10-α-нафтилантрацен и 9,10-ди-α-нафтилантрацен, у которых и первая, и вторая полосы поглощения смещены по отношению к соответствующим полосам поглощения антрацена на одну и ту же величину.

Сила осцилляторов. Из полученных спектров абсорбции можно было легко вычислить силы осцилляторов соответствующих соединений. Это вычисление производилось по обычной формуле [5]:

$$f = 4{,}32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_\nu d\nu,$$

где ε_ν — молярный коэффициент погашения и ν — частота в см$^{-1}$. Для определения значений интеграла измерялись площади, ограничиваемые

кривыми поглощения и осью частот. Силы осцилляторов вычисляли отдельно для первой и второй полос поглощения, а в случае фенилнафтилантрацена и динафтилантрацена — и для промежуточной области (поглощение нафтильными группами).

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Силы осцилляторов производных антрацена

Вещество	Сила осцилляторов		
	первая полоса	вторая полоса	промежуточная облас
Антрацен	0,10	1,68	—
9-Метилантрацен	0,11	1,51	—
9-Этилантрацен	0,12	1,58	—
9-н-Пропилантрацен	0,12	1,48	—
9-н-Бутилантрацен	0,11	1,34	—
9-Изобутилантрацен	0,12	1,48	—
9,10-Диметилантрацен	0,12	1,22	—
9,10-Ди-н-пропилантрацен	0,14	1,19	—
9-Фенилантрацен	0,15	1,60	—
9,10-Дифенилантрацен	0,18	1,35	—
9-Фенил-10-α-нафтилантрацен	0,17	1,34	0,09
9,10-Ди α-нафтилантрацен	0,22	1,36	0,22

Как видно из таблицы, замещение водородных атомов в мезополож ниях антраценового ядра на алкильные или арильные радикалы приводи к некоторому уменьшению поглощения в области коротковолновой полос и к увеличению поглощения в области длинноволновой полосы, приче увеличение поглощения значительно больше при замещении арильным группами.

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Неоднократно изучавшийся спектр флуоресценции антрацена имее отчетливо выраженную колебательную структуру и зеркально симмет ричен спектру поглощения. Замещение в антрацене одного или обоих ато мов водорода, находящихся в мезоположении, на алкильные групп мало сказывается на виде спектра флуоресценции (рис. 3), сохраняетс зеркальное подобие его спектру поглощения, и происходит лишь см щение в сторону больших длин волн. Величина этого смещения у дизам щенных в два раза больше, чем у монозамещенных, и составляет, напри мер, у 9,10-диметил- и 9,10-ди-н-пропилантрацена 1500—1600 см$^{-1}$, у 9-метил- и 9-н-пропилантрацена 700—750 см$^{-1}$ (табл. 2). Спектры флуо ресценции различных моноалкилантраценов, а также различных диалкил антраценов почти совпадают друг с другом, заметно лишь незначительно смещение в длинноволновую сторону по мере увеличения молекулярно веса алкильного радикала.

Рассмотрение спектров излучения 9-фенилантрацена и 9,10-дифенил антрацена (рис. 4) показывает, что введение второй фенильной групп также приводит к увеличению смещения спектра в два раза по сравнени со смещением, вызываемым одной группой.

Аналогичная закономерность аддитивного смещения спектра флуо ресценций при последовательном введении заместителей в мезоположени антраценового ядра наблюдалось ранее Э. В. Шпольским, А. А. Ильино и В. В. Базилевич [2] для мезохлор- и мезобромантраценов и, очевидно может быть распространена и на другие мезозамещенные антрацена.

Введение арильных радикалов (фенила, нафтила) в антраценово ядро значительно сильнее сказывается на виде спектров флуоресценции

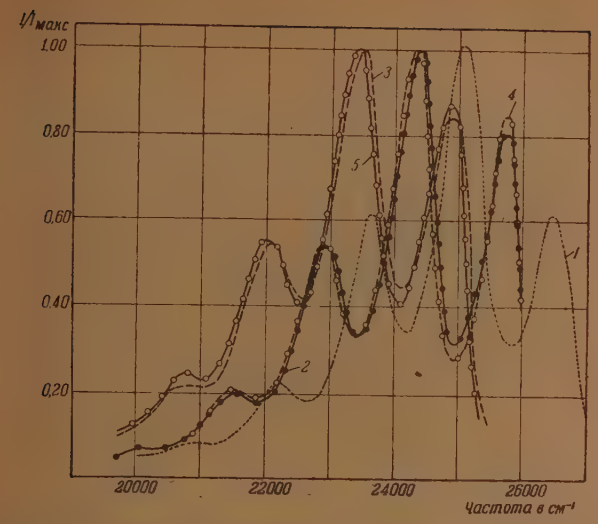


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов алкилпроизводных антрацена в этиловом спирте: *1* — антрацен; *2* — 9-метилантрацен; *3* — 9,10-диметилантрацен; *4* — 9-н-пропилантрацен; *5* — 9,10-ди-н-пропилантрацен

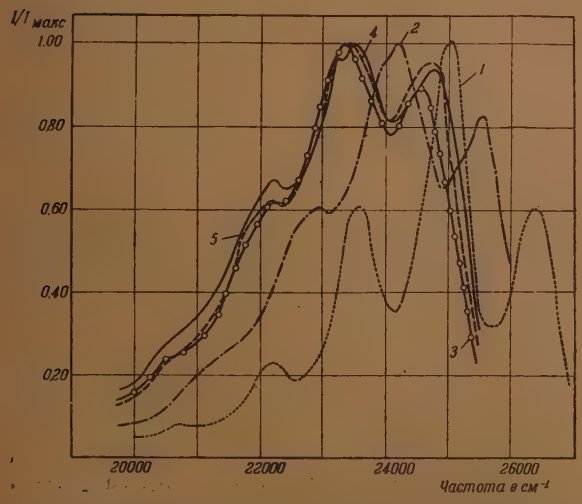


Рис. 4. Спектры флуоресценции арилпроизводных антрацена в этиловом спирте: *1* — антрацен; *2* — 9-фенилантрацен; *3* — 9,10-дифенилантрацен; *4* — 9-фенил-10-(α-нафтил)антрацен; *5* — 9,10-(ди-α-нафтил)антрацен

Таблица 2

Положение максимумов поглощения и флуоресценции производных антрацена

Вещество	Поглощение			Флуоресценция			ν_{II} погл / $\nu_{II'}$ фл**
	Максимумы*	Положение максимумов, см⁻¹	Сдвиг относительно антрацена	Максимумы*	Положение максимумов, см⁻¹	Сдвиг относительно антрацена	
Антрацен	I	26650	—	I′	26400	—	—
	II	28050	—	II′	25025	—	3025
	III	29500	—	III′	23600	—	—
	IV	30875	—	IV′	22200	—	—
	V	32250	—	V′	(~20800)	—	—
	VI	(~33750)	—	—	—	—	—
	VII	39725	—	—	—	—	—
9-Метилантрацен	I	25925	725	I′	25700	700	—
	II	27325	725	II′	24300	725	3025
	III	28750	750	III′	22925	675	—
	IV	30150	725	IV′	21525	675	—
	V	31500	750	V′	(~20150)	~650	—
	VI	(~33000)	~750	—	—	—	—
	VII	39150	575	—	—	—	—
9-Этилантрацен	I	25900	750	I′	25725	675	—
	II	27300	750	II′	24325	700	2975
	III	28725	775	III′	22925	675	—
	IV	30125	750	IV′	21500	700	—
	V	31450	800	V′	(~20125)	~675	—
	VI	(~33100)	~650	—	—	—	—
	VII	39150	575	—	—	—	—
9-н-Пропилантрацен	I	25850	800	I′	25700	700	—
	II	27275	775	II′	24275	750	3000
	III	28700	800	III′	22875	725	—
	IV	30125	750	IV′	21500	700	—
	V	31450	800	V′	(~20125)	~675	—
	VI	(~32900)	~850	—	—	—	—
	VII	39150	575	—	—	—	—
9-н-Бутилантрацен	I	25850	800	I′	25625	775	—
	II	27250	800	II′	24250	775	3000
	II	28650	850	III′	22875	725	—
	IV	30075	800	IV′	21450	750	—
	V	31450	800	V′	(~20000)	~800	—
	VI	(~32900)	~850	—	—	—	—
	VII	39075	650	—	—	—	—
9-Изобутилантрацен	I	25850	800	I′	25675	725	—
	II	27250	800	II′	24250	775	3000
	III	28675	825	III′	22825	775	—
	IV	30075	800	IV′	21450	750	—
	V	31450	800	V′	(~20100)	~700	—
	VI	(~32900)	~850	—	—	—	—
	VII	39050	675	—	—	—	—
9-Фенилантрацен	I	26050	600	I′	25500	900	—
	II	27450	600	II′	24200	825	3250
	III	28850	650	III′	22925	675	—
	IV	30250	625	IV′	(~21500)	~900	—
	V	(~31600)	~650	—	—	—	—
	VI	(~33100)	~650	—	—	—	—
	VII	39250	475	—	—	—	—

Таблица 2 (*продолжение*)

Вещество	Поглощение			Флуоресценция			$\nu_{II\ погл} - \nu_{II'\ фл}$**
	Максимумы*	Положение максимумов, $см^{-1}$	Сдвиг относительно антрацена	Максимумы*	Положение максимумов, $см^{-1}$	Сдвиг относительно антрацена	
10-Диметилантрацен	I	25125	1525	I′	24875	1525	—
	II	26525	1525	II′	23475	1550	3050
	III	27925	1575	III′	22075	1525	—
	IV	29325	1550	IV′	20750	1450	—
	V	30675	1575	—	—	—	—
	VI	(~32500)	~1250	—	—	—	—
	VII	38500	1225	—	—	—	—
10-Ди-н-пропилантрацен	I	25050	1600	I′	24825	1575	—
	II	26475	1575	II′	23400	1625	3075
	III	27900	1600	III′	22025	1575	—
	IV	29325	1550	IV′	20725	1475	—
	V	(~30675)	~1575	—	—	—	—
	VII	38400	1325	—	—	—	—
10-Дифенилантрацен	I	25475	1175	I′	24575	1825	—
	II	26875	1175	II′	23375	1650	3500
	III	28250	1250	III′	22225	1375	—
	IV	29600	1275	IV′	(~20700)	~1500	—
	V	(~31150)	~1550	—	—	—	—
	VII	38750	975	—	—	—	—
9-Фенил-10-α-нафтилантрацен	I	25450	1200	I′	24750	1650	—
	II	26875	1175	II′	23400	1625	3475
	III	28250	1250	III′	(~22250)	~1350	—
	IV	29625	1250	IV′	(~20700)	~1500	—
	VII	38550	1175	—	—	—	—
10-Ди-α-нафтилантрацен	I	25400	1250	I′	24775	1625	—
	II	26800	1250	II′	23475	1550	3325
	III	28200	1300	III′	22225	1375	—
	IV	29600	1275	IV′	(~20650)	~1550	—
	VII	38450	1275	—	—	—	—

* Римскими цифрами без штрихов обозначены главные максимумы в спектрах оглощения, начиная с наиболее длинноволнового. Цифрами со штрихами обозначены ответствующие максимумы в спектрах флуоресценции (начиная с наиболее коротко-олнового).

** Разность частот максимума II поглощения и максимума II′ флуоресценции, рактеризующая сдвиг спектра флуоресценции относительно спектра поглощения.

ем введение алкильных заместителей. В этом случае спектр размывается колебательная структура проявляется менее отчетливо (рис. 4). Кроме ого, уменьшается разность частот между максимумами с 1400 ± 25 $см^{-1}$ антрацена и его мезоалкилпроизводных до 1200—1300 $см^{-1}$ у арилпроиз-одных.

Положения максимумов полос флуоресценции 9-фенилантрацена и 10-дифенилантрацена, найденные нами, довольно сильно отличаются приведенных в работе Гиршберга и Хаскельберга [6], изучавших флуо-есценцию бензольных растворов различных фенилированных произ-одных антрацена. Это расхождение не может быть сведено только к влия-ию растворителя и обусловлено, очевидно, неточностью определения оложений максимумов данными авторами. Использованная ими мето-ика исследования спектров флуоресценции не позволяла получить

необходимое разрешение , что видно из приведенных в данной работе кр вых распределения интенсивности флуоресценции по длинам волн, п которым положение максимумов полос можно было определить лиш весьма приблизительно. Кроме того, в этой работе максимумы при длина волн 407 mμ для антрацена и 422 mμ для 9-фенилантрацена авторы при нимают за максимумы первых полос, тогда как это, без сомнения, неточн определенные максимумы вторых полос спектров флуоресценции (табл. 2

Если сравнить положения соответствующих максимумов в спектра поглощения и спектрах флуоресценции различных производных антра цена, то можно придти к выводу, что чем больше размыты спектры флуоре ценции и поглощения, тем больше смещение спектра флуоресценции от носительно спектра поглощения. В случае антрацена, моноалкилзаме щенных и диалкилзамещенных антрацена, которые имеют структурны спектры поглощения и флуоресценции, разность частот между главным максимумами поглощения и флуоресценции одинакова и равн ~3000 см$^{-1}$ (табл. 2), тогда как у фенилантрацена, спектр флуоресценци которого более размыт, эта разность равна 3250 см$^{-1}$, а у дифенилантра цена — 3500 см$^{-1}$. У 9-бромантрацен-10-карбоновой кислоты, имеюще структурный спектр поглощения, но бесструктурный спектр флуоре ценции [2], максимумы полос флуоресценции и поглощения разделен промежутком в 6000 см$^{-1}$.

Если же колебательная структура выражена неотчетливо и в спектра поглощения, как это имеет место, например, у 9-аминоантрацена, ра ность между максимумами спектров поглощения и флуоресценции ув личивается еще больше. По нашим измерениям максимум поглощени спиртового раствора 9-аминоантрацена расположен при частот 26 625 см$^{-1}$, а максимум флуоресценции — при частоте 18 800 см$^{-1}$, т. разность между макимумами поглощения и флуоресценции равн 7825 см$^{-1}$.

КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Полученные значения относительных и абсолютных квантовых вых дов флуоресценции спиртовых растворов производных антрацена пре ставлены в табл. 3. Абсолютные квантовые выходы были вычислены п

Таблица 3

Квантовые выходы флуоресценции спиртовых растворов производных антрацена

Вещество	Квантовый выход	
	относительный	абсолютный
Антрацен	1,00	0,22*
9-Метилантрацен	1,32	0,29
9-Этилантрацен	1,36	0,30
9-н-Пропилантрацен	1,40	0,31
9-н-Бутилантрацен	1,62	0,35
9-Изобутилантрацен	1,76	0,39
9-Фенилантрацен	2,06	0,45
9,10-Диметилантрацен	2,84	0,63
9,10-Ди-н-пропилантрацен	3,44	0,76
9,10-Дифенилантрацен	3,90	0,86
9-Фенил-10-α-нафтилантрацен	3,01	0,66
9,10-Ди-α-нафтилантрацен	2,22	0,49

* По данным Боуэна [7].

ериментально определенным относительным выходам и значению
лютного квантового выхода спиртового раствора антрацена, найден-
Боуэном [7].

з рассмотрения полученных результатов следует, что при введении
льных или арильных групп в мезоположения антраценового ядра
д флуоресценции увеличивается. В ряду алкилпроизводных выход
ольше, чем больше молекулярный вес алкильного заместителя. Так,
выход флуоресценции метилантрацена на 30% больше выхода ан-
ена, то в случае н-бутилантрацена он выше на 60% и в случае изо-
лантрацена — на 75%. Сравнение выходов флуоресценции диметил-
ацена, ди-н-пропилантрацена и дифенилантрацена с выходами флуо-
енции соответствующих монозамещенных показывает, что выходы
дизамещенных приблизительно вдвое больше выходов, найденных
монозамещенных. Наибольшее увеличение выхода наблюдается при
ении в антраценовое ядро фенильных групп, и у дифенилантрацена
лютный выход флуоресценции близок к единице.

а постоянное внимание и помощь в выполнении настоящей работы
ошу искреннюю благодарность Б. Я. Свешникову.

ВЫВОДЫ

Проведено исследование спектров поглощения, спектров флуорес-
ии и выходов флуоресценции спиртовых растворов антрацена и один-
ати мезоалкил- и мезоарилпроизводных антрацена.

Установлено, что спектры поглощения и флуоресценции алкиль-
и арильных производных антрацена смещены относительно спектров
ацена в сторону бо́льших длин волн. Величина смещения спектров
дизамещенных антрацена приблизительно в два раза больше, чем для
замещенных.

Спектры поглощения и флуоресценции алкилпроизводных антра-
структурны и зеркально подобны друг другу.

арилпроизводных антрацена спектры флуоресценции значительно
е размыты, чем спектры поглощения, и зеркальное подобие нару-
ся.

Квантовые выходы флуоресценции спиртовых растворов 9-моноал-
и 9-моноарилпроизводных антрацена в 1,5—2 раза выше выхода флуо-
енции раствора антрацена, а квантовые выходы флуоресценции
мещенных антрацена приблизительно вдвое больше выходов соот-
вующих монозамещенных и близки к единице. В ряду алкилзаме-
ых антрацена наблюдается увеличение квантового выхода с увели-
ем молекулярного веса заместителя.

Поступила
19.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

N. Jones, Chem. Rev., 41, 353, 1947.
В. Шпольский, А. А. Ильина, В. В. Базилевич, Изв. АН
ССР, серия физич., 12, 519, 1948.
И. Половиков, ДАН, 71, 453, 1950.
J. Bowen, R. J. Cook, Journ. Chem Soc., 50, 3059, 1953.
R. Platt, H. B. Klevens, Rev. Mod. Phys., 16, 182, 1944.
Hirshberg, L. Haskelberg, Trans. Farad. Soc., 39, 45, 1943.
J. Bowen, A. Norton, Trans. Farad. Soc., 35, 44, 1939.

ОТОГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

*И. Б. Рабинович, В. И. Веселовский и Л. Н. Боков**

Одним из авторов было показано [1], что железо, на котором имеетс окисный слой, проявляет в щелочном растворе значительную фотогальва ническую активность. В то время как максимальное падение потенциал при освещении железа, зачищенного с поверхности, составляло окол 1 mV, на термически оксидированном железе эта величина достигал 0,6 V. Эффект имеет сенсибилизационный характер: свет поглощаетс всем объемом окиси металла, а распадается монослой потенциалопреде ляющего комплекса. В данной работе исследована фотогальваническа активность железа в концентрированной азотной кислоте. Мы имел в виду изучение окисной пленки, образующейся в результате пассиви рования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и методика работы были такими же, как при исследова нии фотогальванической активности других металлов [1].

Исследуемые электроды изготовлялись из химически чистого железа. Они имел форму пластинок 50 × 5 × 0,05 мм. Поверхность электродов полировалась.

В качестве катода, а также электрода сравнения, для измерения потенциал железного электрода были взяты платиновые проволоки.

Фотогальваническая активность чистого железа в азотной кислоте сравнивалас с активностью в ней железа, предварительно термически окисленного. Для оксидир вания электродные пластинки в кварцевой трубке помещались в тигельную печь пр 350—370° С, и через 5 мин. печь выключалась (препарат остывал вместе с печью). Тем пература в печи регулировалась при помощи терморегулятора и измерялась термопа рой с точностью ±5° С. В печь был доступ воздуха всегда через одно и то же отвер стие. Окисленные пластинки сохраняли блестящий вид и имели цвета побежалост

При экспериментах в исследуемом растворе всегда находилась часть электродно пластинки площадью около 1—2 см², половина этой площади освещалась (одна сто рона пластинки). В качестве источника света использовалась ртутно-кварцевая лам высокого давления ПРК-2.

Пассивирующим агентом и одновременно электролитом служила концентрирова ная азотная кислота удельного веса 1,51 при 20° С.

Анодная поляризация и измерения потенциалов начинались через 4 мин. посл помещения электрода в раствор.

Полученные данные представлены в виде кривых на рис. 1—5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из результатов измерений, как на предварительно терми чески оксидированном, так и на неоксидированном железе в концентри рованной азотной кислоте обнаружен весьма значительный фотогальва нический эффект. Принципиально в обоих случаях картина одна и та же

Наибольшие значения фотогальванический эффект имеет в области где емкость электрода минимальна и почти весь поляризующий ток рас ходуется на образование потенциалопределяющего комплекса (заряд двойного слоя, рис. 1). Так как электролитом служила концентрирова ная азотная кислота, можно предположить, что потенциалопределяю щим является комплекс $(Fe \cdot Fe_2O_3)^{n+} \cdot nNO_3^-$.

* В работе принимала участие Н. В. Селина.

Вместе с тем, поскольку разряд NO_3^- приводит к выделению кислорода кислов азота, есть основание считать, что до достижения потенциала емного выделения кислорода имеет место адсорбция монослоя его поверхности $Fe \cdot Fe_2O_3$ электрода с образованием в соответствующей асти потенциалов нового потенциалопределяющего комплекса — $Fe \cdot$ $_2O_3(\bar{O})$. Как показал один из авторов [1], этот кислородный комплекс нется потенциалопределяющим на $Fe \cdot Fe_2O_3$ электроде и в щелочном творе.

Однако весьма значительная величина фотогальванического эффекта, нство фотогальванического тока и темнового поляризационного тока

1. Кривые поляризационных в пассивированного железного рода: *1* — светового, *2* — темнового тока

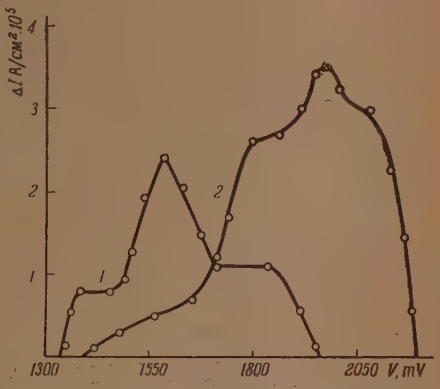


Рис. 2. Кривые фотогальванического тока: *1* — пассивированного в NHO_3 и *2* — термически оксидированного железных электродов

порядку величины говорят о том, что веществом, поглощающим излуе, следует считать не монослой потенциалопределяющего комплекса, кись железа, находящуюся на металле в сравнительно значительном е слоев. Это подтверждается и тем, что фотогальванический эффект неоксидированном железе, зачищенном с поверхности, составляет о ~ 1 mV (в щелочном растворе). Механизм действия излучения ассивированное и аноднополяризованное железо можно представить ующими схемами:

$$Fe^{n+} \cdot Fe_2O_3 \cdot n\,NO_3^- + h\nu \rightarrow Fe^{n+} \cdot \overset{e}{Fe_2}\overset{+}{O_3} \cdot n\,NO_3^- \rightarrow$$

$$\rightarrow Fe^{(n-1)+} \cdot Fe_2O_3\,(n-1)\,NO_3^- + NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2;$$

$$Fe^{+} \cdot Fe_2O_3\,(\bar{O}) + h\nu \rightarrow Fe^{+} \cdot \overset{e}{Fe_2}\overset{+}{O_3}\,(\bar{O}) \rightarrow Fe \cdot Fe_2O_3 + \frac{1}{2}\,O_2.$$

боих случаях механизм является фотосенсибилизационным. Последсхему можно интерпретировать следующим образом. При облучении трода молекула Fe_2O_3 поглощает квант света. Это возбуждает один е электронов до уровня фотопроводимости. Переход фотоэлектрона ектронного дефекта соответственно к границам металл — полупроводник и полупроводник — раствор вызывает отщепление адсорбированполяризационного кислорода.

Как видно из рис. 4, фотогальванический эффект на железе в азотной оте является медленным. Емкость электрода, вычисленная по прямо-

линейному участку кривой скорости по формуле $C = I\Delta\tau/\Delta V$, или $C = I/\frac{\Delta V}{\Delta\tau}$ (где I — фотоэлектрохимический ток, а $\Delta V/\Delta\tau$ определяется графически), составляет 10 000 μF/см².

Такое большое значение этой величины означает, что эффект имеет электрохимический характер, а не чисто физический.

Кривая спектральной чувствительности (рис. 5) показывает, что фотогальваническая активность железа в азотной кислоте относится к ультрафиолетовой области излучения. Ввиду отсутствия в литературе данных о спектре поглощения окиси железа трудно сказать, что главным

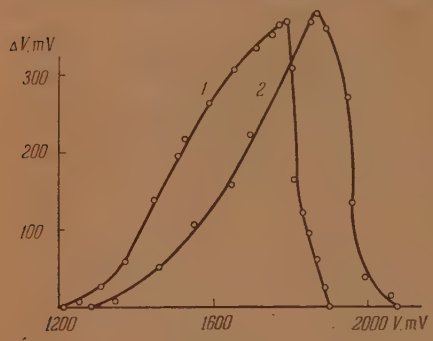


Рис. 3

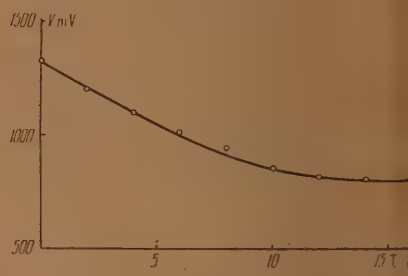


Рис. 4

Рис. 3. Кривые фотогальванической разности потенциалов: *1* — пассивированного в NHO_3 и *2* — термически оксидированного железных электродов

Рис. 4. Скорость фотогальванического эффекта на пассивированном железе

образом определяет спектральную чувствительность эффекта — спецификa спектра поглощения или энергия кванта. Кроме идентичности качественной картины фотогальванической активности чистого и предварительно оксидированного железа в азотной кислоте, близки и количественные показатели эффекта в обоих случаях. Так, максимальные значения фотогальванического тока для термически оксидировавшегося железа составляет 35 μA/см², а для неоксидировавшегося железа — 24 μA/см² (рис. 2); максимальные значения светового изменения потенциала почти одинаковы — они соответственно равны 0,380 и 0,370 V (рис. 3).

Как известно, еще Фарадей объяснил пассивирование железа в азотной кислоте образованием на его поверхности окисной пленки. Однако, ввиду отсутствия метода непосредственного обнаружения пленки, реальность ее долго считалась сомнительной и даже оспаривалась. В начале нашего века акад. В. А. Кистяковский [2] на основании ряда исследований электрохимических и коррозионных свойств металлов развил пленочную теорию пассивности их. Он считал, что пленка, образующаяся на металле при соприкосновении его с воздухом, представляет собой физически определенную фазу окиси металла в аморфном состоянии. Тамман [3] и Эванс [4], а также некоторые другие исследователи считали, что окисная пленка является мономолекулярной. Затем, однако, Эванс [5] описал опыты по изоляции пленки и указал, что она имеет толщину порядка 30 Å. Фрейндлих с соавторами [6] в результате косвенных оптических исследований пленки указывает на толщину ее 10 Å, а Транстэд [7], тоже применивший оптический метод, считает, что на железе пленка не тоньше 20 Å. Таким образом, вопрос о природе и структуре защитной пленки, образующейся на металле на воздухе, до последнего времени еще обсуждался и не был окончательно решен. Еще в большей мере это относится к пленке, образующейся на железе при пассивировании в азотной кислоте.

Весьма ценные результаты дали исследования пассивирующих пленок методом диффракции быстрых электронов, выполненные П. Д. Данковым, Д. В. Игнатовым и И. А. Шишаковым [8], а также некоторыми другими авторами. П. Д. Данков и И. А. Шишаков [9], в частности, показали, что пленки, образующиеся на железе в воздухе при низких температурах, а также в окислителях, имеют структуру γ-Fe_2O_3, высокотемпературные пленки (350—400° C и выше) — α-Fe_2O_3. Они считают, что толщина пленки составляет 16—18 Å.

Значительный фотогальванический эффект на железе, пассивированном азотной кислоте, является новым серьезным доказательством того, что ассивирование связано с образованием оксида на поверхности металла. лизость величин фотогальванического тока пассивированного железа и ермически оксидированного металла, идимо, означает, что толщины оксидых слоев в обоих случаях сравнимы ежду собой. (Кривые анодной поляизации принципиально одинаковы ля оксидированного и пассивированого железа в HNO_3). Вместе с тем а предварительно неоксидировавшемм железе экспериментально обнаружиаемая область фотогальванического ффекта в азотной кислоте заканчиается на 0,12V отрицательнее, чем на ермически оксидировавшемся металле ис. 2). Это явно связано с отличием ксидных слоев на железе в двух укаанных случаях (возможно, с разной ристаллической структурой и разной олщиной окисных слоев).

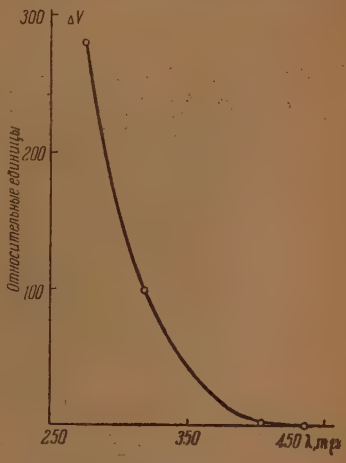


Рис. 5. Спектральная чувствительность фотогальванического эффекта на пассивированном железе

ВЫВОДЫ

1. Фотогальванический метод иседования применен к изучению ассивирования железа.

3. Показано, что в концентрированной азотной кислоте железо проляет высокую фотогальваническую активность. Механизм фотогальваческого эффекта является сенсибилизационным — свет поглощается ъемом окиси железа, а распадается монослой потенциалопределяющего омплекса.

3. Установлено, что железо, пассивированное в азотной кислоте, дет себя фотогальванически аналогично железу, на котором образован ксидный слой термическим путем, что является новым экспериментальм подтверждением пленочной теории пассивирования металлов в расорах окислителей.

Горьковский государственный университет

Поступила 25.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 23 1005, 1949.
В. А. Кистяковский, ЖРФ-ХО, 33, 600, 1901; 39, 1455, 1907; 40, 1782, 1908; 57, 97, 1925.
G. Tamman, Zs. anorg. Chem., 107, 104, 1919.
U. Evans, Trans. Farad. Soc., 18, 1, 1922.
U. Evans, Journ. Chem. Soc., 5, 1029, 1927.
H. Freundlich, G. Patschek, H. Zocher, Zs. phys. Chem., 128, 321, 1927; 130, 289, 1927.
L. Transtad, T. Hoverstad, Zs. phys. Chem., 170, 172, 1934.
П. Д. Данков, Д. В. Игнатов, Н. А. Шишаков, Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах, Изд-во АН СССР, 1953.
П. Д. Данков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, Серия химич., 1938, стр. 1225; ДАН, 24, 554, 1939.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ KF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, Na_2SO_4, $BeSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$

А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин

Теплопроводность водных растворов электролитов и ее зависимост от концентрации, в отличие от других свойств (электропроводност теплоемкость и т. д.), изучена крайне недостаточно. Экспериментальны материал скуден, неточен, содержит много внутренних противоречий Почти полностью отсутствуют попытки теоретических обобщений.

Одной из причин несомненно является недостаточная надежност применявшихся методов измерения, так как абсолютная величина эф фекта влияния растворенных веществ на проводимость тепла невелика а экспериментальные трудности, связанные с устранением конвекции теплопотерь боковыми стенками прибора и т. п., значительны.

Егер [1, 2], применяя один из вариантов относительного метода плоского сло пришел к выводу о наличии прямой зависимости теплопроводности от концентраци солей в весовых процентах — выводу сомнительному, так как ошибка его измерени как показал Якоб [3], составляла несколько процентов. Мейер [4] и Рау [5] польз вались абсолютным методом плоского слоя, ранее применявшимся Гамманом [в его исследованиях сжиженных газов. Пользуясь одним и тем же методом и для о них и тех же объектов, они пришли к различным результатам: Рау — к поддерж вающим выводы Егера, Мейер — к опровергающим. Причиной была грубость работ так как допускавшаяся ошибка в 2% приводила к данным, допускающим любое то кование. Ненадежность этих работ отмечалась позже Риделем [7].

Отметим, хотя и недостаточно обоснованную, работу Босворта [8], использова шего конвективный перенос тепла для изучения теплопроводности и установивше в согласии со старыми исследованиями Кольрауша [9], применявшего грубый варна абсолютного метода плоского слоя, рост теплопроводности хлористого калия с ко центрацией.

Наиболее обстоятельные работы Риделя [7, 10] выполнялись относительным м тодом цилиндрического слоя. Между цилиндрическим нагревателем и охлажда щей рубашкой помещался слой исследуемой жидкости. Непосредственно определяло отношение нагревательной мощности к разности температур между нагревате и охлаждающей рубашкой, измеряемой при помощи двух платиновых термометров с противления. Для калибрации служили вода, воздух и ацетон, теплопроводность ко рых известна.

Согласно Риделю [7], найденная Егером зависимость подтверждается, причем обнаружил также [10] линейное падение коэффициента теплопроводности с повышени молярной концентрации:

$$k = k_в^{\circ} - \sum \alpha_i c_м,$$

где k и $k_в$ — коэффициенты теплопроводности раствора и воды; $c_м$ — концентрац электролита в молях на литр; α_i — постоянная, характерная для отдельного вида ионо

Необходимо отметить, что само установление Риделем линейной зависимости от концентрации в весовых процентах, и от молярной концентрации доказывает нед статочную точность его измерений, так как одновременно эти зависимости удовлетв ряться не могут. Сам автор оценивает ошибку своих измерений в $\pm 1\%$.

Относительным методом цилиндрического слоя пользовался также и Д. П. Ф липпов [11], определивший теплопроводность большого числа органических жидк стей и растворов серной кислоты.

Все сказанное выше достаточно обосновывает необходимость разр ботки более точного, чем это имело место до сих пор, метода измерений д

лучения данных, могущих служить основанием развития теории тепло-
оводности растворов электролитов.

Критическое рассмотрение применявшихся методов побудило нас оста-
виться на идее усовершенствования относительного метода плоского
оя. Принцип метода заключается в том, что при направлении тепловo-
потока через два последовательно расположенных плоских слоя веществ
хо проводящих тепло, в них создаются градиенты температур, обратно
опорциональные теплопроводностям. Сравнением этих градиентов
слоях можно определить теплопроводность исследуемого вещества, если
плопроводность другого известна. Если слои исследуемого и эталон-
го веществ заключить между тремя металлическими пластинками и
рхнюю нагревать, а нижнюю охлаждать, то для стационарного со-
ояния:

$$k_1 \frac{\Delta t_1}{n_1} S = k_2 \frac{\Delta t_2}{n_2} S,$$

е k_1 и k_2 — коэффициенты теплопроводности эталонного и исследуемого
ществ; Δt_1 и Δt_2 — разность температур между пластинками, заключаю-
ими эталонное и исследуемое вещества; n_1 и n_2 — толщина слоев эта-
онного и исследуемого веществ; S — величина поверхности пластин;
куда

$$k_2 = k_1 \frac{n_2}{n_1} \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}. \qquad (1)$$

Таковы принципиальные основания метода, применявшегося в раз-
ичных вариантах рядом исследователей [12—15] и имеющего преиму-
ества перед многими другими. Во-первых, здесь нет опасений в по-
влении конвекции, если тепловой поток направлять сверху вниз и устра-
ить боковые теплопотери; во-вторых; устраняются труднопроизводимые
ределения количества тепла, проходящего через исследуемый слой
идкости, и, в-третьих, все измерения сводятся только к точному изме-
ению разностей температур между металлическими пластинками.

Мы поставили своей целью создание установки, использующей выше-
казанные принципиальные основы метода и возможности повышения
чности, открываемые современной измерительной техникой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Построенный нами прибор схематически изображен на рис. 1.

Три медные пластинки *1* толщиной в 5 мм, скрепленные плексиглассовыми коль-
ми *2*, *3*, *4*, *5*, образуют две рабочие камеры *а*, *б*, одна из которых заполняется эталон-
й, а вторая — исследуемой жидкостями. Диаметр рабочей поверхности пластинок
см; высота каждой камеры 1 см. Во избежание химического действия растворов солей
медные пластинки последние были посеребрены. В боковых стенках каждой из
астинок были сделаны пять радиальных отверстий диаметром в 2 мм для термопар *6*,
но из которых доходит до центра пластинки, остальные не доходят до центра на
, 25, 45 и 55 мм.

Плексигласовые кольца, имеющие теплопроводность почти в четыре раза меньше
плопроводности воды, служат боковыми стенками камер *а*, *б* толщиной в 15 мм
одновременно закрывают края медных пластинок слоем в 10 мм, предотвращая боко-
е теплопотери.

Освобождение, промывка и заполнение камер прибора жидкостями производятся
ри помощи стеклянных трубок *14*, соединенных с отверстиями (3 мм) в боковых коль-
ах. Горизонтальное положение пластинок устанавливается при помощи уровня *7*
регулировочных гаек *8*,*9* на трех ножках *10*, закрепляемых на массивной свинцовой
лите *11*. Крышка водяной камеры *12* теплоизолировалась асбестом, резиной и плекси-
ассом *13*. Для предотвращения попадания воды к прибору и для создания постоян-
ого температурного режима в окружающем прибор пространстве, на широком кольце *5*
крепляется медный цилиндр *15* диаметром 23 см и высотой 14 см.

Разность температур между пластинками создается при помощи двух водяных
рмостатов, поддерживающих температуру с точностью $\pm 0{,}001°$ С и турбинки. Для
ого прибор опускается в водяной термостат *1* рис. 2, поддерживающий постоянство

температуры нижней пластинки, а из второго термостата *2* при помощи турбинки омывается верхняя пластинка нагретой водой.

Вся установка полностью помещается в воздушный термостат *4*, температура которого поддерживается на 0,5° С ниже температуры воды в термостате *1* при помощи контактного термометра *5*, нагревателя *6*, холодильника *7*, вентилятора *8*.

Для предотвращения колебания температуры верхней пластинки число оборотов турбинки стабилизировано, а трубопроводы *9* теплоизолированы толстым слоем асбеста и стекла.

Из уравнения (1) следует, что для расчета коэффициента теплопроводности в применяемом методе необходимо знать коэффициент теплопроводности эталонного вещества при данной температуре, толщину и разность температур эталонного и исследуемого слоев.

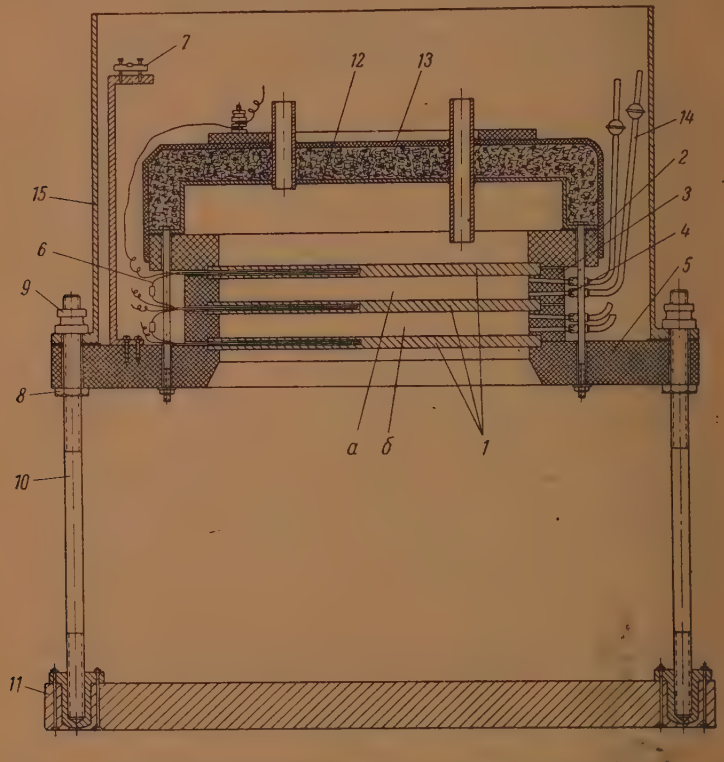


Рис. 1. Схема ячейки для определения теплопроводности растворов

В качестве эталонного вещества нами применялась дважды перегнанная и освобожденная от газов вода, коэффициент теплопроводности которой при 25° С надежно определен Н. Б. Варгафтиком и Д. Л. Тимротом [16] и составляет 0,001453 кал/сек. °С. Величина n_2/n_1 находилась специальными опытами, в которых обе камеры заполнялись эталонной жидкостью. Величины Δt_1 и Δt_2 определялись измерением разностей температур между медными пластинками, так как последние вследствие их высокой теплопроводности во всех своих точках имели одну и ту же температуру, равную температуре примыкающего к их поверхности слоя жидкости.

Так как величина $k_1 n_2/n_1$ в уравнении (1) постоянна, задача сводится к точному определению величин Δt_1 и Δt_2 в стационарном состоянии. До достижения стационарного состояния прибор выдерживался в установившемся температурном режиме аппаратуры не менее двух часов, после чего проводились измерения. Разность температур между верхней и нижней пластинками определялась измерением температуры омывающей их воды при помощи метастатического термометра с ценой деления в 0,001°. Разность температур между верхней и средней, а также средней и нижней пластинками измерялась при помощи двух дифференциальных термоколонок, каждая из которых составлялась из четырех последовательно соединенных термопар из меди и константана. Спаи первой термоколонки, после того как они были покрыты лаком и вставлены в тонкостенные стеклянные капилляры, помещались в радиальные отверстия верхней и средней медных пластинок

аи второй термоколонки подобным же образом помещались в отверстия средй и нижней пластинок. Затем противоположно соединенные термоколонки свободми концами присоединялись к зеркальному гальванометру. Как показала калибвка, чувствительность описанной системы составляла ~ 0,001 град./мм. Спеальное устройство давало возможность производить отсчет на шкале гальванометра

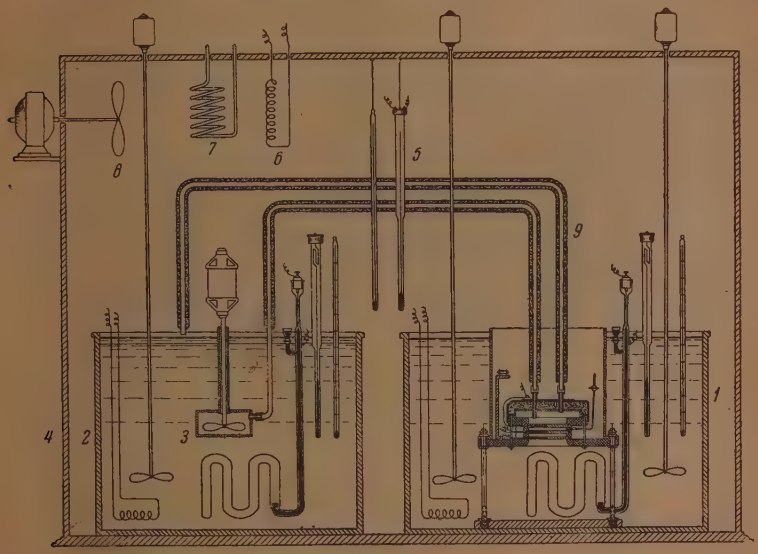


Рис. 2. Схематическое изображение экспериментальной установки для определения теплопроводности растворов

точностью до 0,1 мм. Практически вся система давала возможность надежно опредеть разность температур с точностью до ±0,001° С. Перед началом основных измереий производилась калибровка термоколонок. При калибровке спаи термоколонок тавлялись в отверстия верхней и нижней пластинок прибора, между которыми здавалась разность температур от 0 до 0,5° С.

Расчет коэффициента теплопроводности исследуемой жидкости произодился следующим образом. Обозначим разности температур: $\Delta t'$ — между рхней и нижней пластинками, $\Delta t''$ — между двумя термоколонками; гда

$$\Delta t_1 + \Delta t_2 = \Delta t'$$

$$\Delta t_1 - \Delta t_2 = \Delta t'';$$

куда

$$\Delta t_1 = \frac{\Delta t' + \Delta t''}{2} \tag{2}$$

$$\Delta t_2 = \frac{\Delta t' - \Delta t''}{2}. \tag{3}$$

Подставляя (2) и (3) в (1):

$$k_2 = k_1 \frac{n_2}{n_1} \frac{\Delta t' + \Delta t''}{\Delta t' - \Delta t''}$$

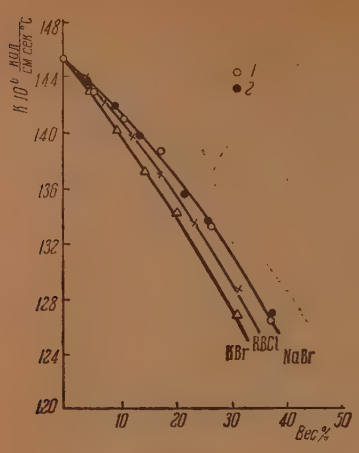


Рис. 3

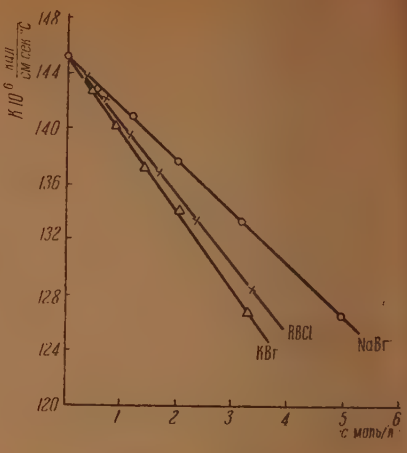


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных металло от концентрации в весовых процентах при 25° С. *1* — при разности температур 2 *2* — при разности температур 4°

Рис. 4. Зависимость коэффициентов теплопроводности галогенидов щелочных мета лов от молярности при 25° С

Таблица 1.

Коэффициенты теплопроводности водных растворов электролитов при 25°С

(Разность температур между верхней и нижней пластинками 4°С)

Соль	Содержание соли, вес. %	$k \cdot 10^6$, $\frac{\text{кал}}{\text{см сек. °C}}$	Соль	Содержание соли, вес. %	$k \cdot 10^6$ $\frac{\text{кал}}{\text{см сек. °C}}$
NaCl	4,85	1449	KBr	21,3	1338
	5,00	1446		24,9	1321
	9,75	1435		28,2	1298
	9,53	1433		31,5	1277
	13,7	1423			
	14,4	1424	$BeSO_4$	3,3	1434
	18,1	1413		5,02	1427
	20,9	1402		8,29	1407
	22,2	1404		12,5	1383
				19,3	1339
NaBr	4,16	1436		23,3	1312
	9,33	1419			
	13,5	1397	$AlCl_3$	3,54	1425
	21,8	1355		8,43	1388
	25,9	1334		10,63	1368
	37,5	1266		12,1	1349
				17,2	1296
KBr	1,97	1445		27,1	1296
	4,83	1429		—	—
	9,38	1403		—	—
	13,6	1383		—	—
	17,6	1359			

обозначив

$$k_1 \frac{n_2}{n_1} = C,$$

олучаем

$$k_2 = C \frac{\Delta t' + \Delta t''}{\Delta t' - \Delta t''}.$$

Постоянная прибора C специальными опытами определялась каждый раз перед начало исследования растворов новой соли.

Отсутствие теплопотерь боковыми стенками прибора устанавливалось точным измерением температуры пластинок на различных расстояниях от центра. При этом было обнаружено отсутствие изменения температуры в радиусе до 5 см. Кроме того, отсут-

Таблица 2

Коэффициенты теплопроводности водных растворов электролитов при 25 С°

(Разность температур между верхней и нижней пластинками 2° С)

Соль	Содержание соли, вес. %	$k \cdot 10^6$, кал / см сек. °С	Соль	Содержание соли, вес. %	$k \cdot 10^6$, кал / см сек. °С
KF	3,93	1446	RbCl	3,91	1438
	7,89	1434		7,82	1421
	11,2	1425		12,7	1396
	17,5	1409		17,6	1369
	24,8	1372		23,4	1333
	35,0	1320		31,7	1285
LiCl	3,8	1441	CsCl	6,35	1422
	7,8	1422		15,4	1376
	13,2	1400		20,5	1350
	24,3	1350			
			NaBr	5,30	1429
NaCl	4,15	1446		10,8	1409
	8,42	1435		17,6	1376
	12,9	1421		26,2	1332
	17,6	1407		37,3	1264
	24,4	1392			
			KBr	4,97	1427
KCl	4,92	1433		9,73	1400
	9,43	1412		14,7	1371
	13,3	1394		20,6	1341
	18,1	1375		31,2	1269
	24,6	1333			
			$BeSO_4$	5,03	1431
NaJ	5,10	1435		10,2	1399
	10,9	1403		15,5	1369
	17,7	1365		23,8	1315
	27,8	1298			
	42,9	1199	$MgCl_2$	4,70	1439
	49,9	1137		9,70	1413
				14,6	1380
KJ	5,75	1422		20,0	1342
	10,4	1394		28,3	1288
	17,7	1353			
	27,4	1285	$CaCl_2$	4,50	1444
	38,4	1205		9,60	1426
	49,6	1102		14,5	1416
				24,4	1387
Na_2SO_4	6,15	1452		36,6	1350
	11,9	1447			
	17,6	1445	$AlCl_3$	5,42	1410
	18,1	1447		10,8	1367
				17,7	1304
				27,0	1197

ствие заметных боковых теплопотерь контролировалось отсутствием расхождений выходящих за пределы ошибки опыта, в коэффициентах теплопроводности, определен ных при разности температур между верхней и нижней пластинками в 4 и в 2° С как это видно на рис. 3.

Таким образом, точность наших измерений определялась, главным образом точностью, с которой определялась разность температур. Последняя составляла ± 0,001°С, а это при разности температур между пластинками в 2°С дает точность температурных измерений в ±0,050%. Учитывая возможные ошибки при определении постоянной прибора и влияние возможных колебаний температуры в помещении, мы принимаем точность наших измерений ±0,1%.

Растворы солей готовились из реактивов марки чистый для анализа за исключением не снабженного характеристикой хлористого цезия предоставленного заводом в запаянных стеклянных ампулах весом по 20 г каждая, и хлористого рубидия, полученного нами из чистого Rb_2CO_3. Обычно готовился концентрированный раствор соли, который в дальнейшем разбавлялся по весу до нужной концентрации. Концентрация в весовых процентах (граммы безводной соли в 100 г раствора) определялась из пикнометрически найденной плотности по таблицам [17]. Растворы негигроскопических солей готовились по весу сухой соли и воды.

На описанной выше установке были произведены две серии опытов одна при разности температур между верхней и нижней пластинками в 4°С, другая — в 2°С. Средняя температура измерений 25°С. Учитывая точность наших измерений в ±0,1%, в приводимых табл. 1 и 2 последний (четвертый) знак в величине коэффициента теплопроводности следует считать лишь приближенным.

В опубликованных ранее работах ошибка измерений превышала ±1%, а у Егера она составляла даже несколько процентов. Поэтому сравнение полученных нами результатов с результатами, полученными предшественниками, не представляет особого интереса, тем более что они проводили свои исследования при других температурах. Отметим, однако, что данные Риделя, пересчитанные на 25°С при помощи приводимого им переводного коэффициента [10], ближе других подходят к полученным нами величинам, в то время как данные Егера значительно ниже наших.

На приводимом нами рис. 4 показана линейная зависимость коэффициентов теплопроводности от молярной концентрации для некоторых электролитов. То же самое имеет место для всех исследованных нами солей. Для этих же солей на рис. 3 приведена подобная зависимость от концентрации в весовых процентах. Здесь линейность не соблюдается, что опровергает утверждение Егера, Рау и Риделя.

Полученные нами данные не подтверждают также наличие роста теплопроводности раствора NaCl с концентрацией, как это находил Рау и раствора KCl, вопреки работам Кольрауша и Босворта.

ВЫВОДЫ

1. Разработан усовершенствованный вариант относительного метода плоского слоя, позволяющий проводить исследования теплопроводности растворов электролитов с точностью, большей чем это было достигнуто до настоящего времени, а именно до ±0,1%.

2. На основании произведенных измерений вычислены коэффициенты теплопроводности водных растворов пятнадцати солей (KF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, Na_2SO_4, $BeSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$) в широком диапазоне концентраций при 25°С.

3. Полученные данные не подтверждают роста этой величины для раствора NaCl с концентрацией, вопреки работе Рау, а также опровергают утверждение Кольрауша и Босворта о росте указанного коэффициента с концентрацией для раствора KCl.

4. Линейная зависимость коэффициентов теплопроводности от концентрации, выраженной в весовых процентах (Егер, Рау, Ридель), оказывается слишком грубым приближением и, как правило, не подтверждается. Установлена линейность их изменения с молярной концентрацией для всех исследованных электролитов.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
27.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Jäger, Wien. Ber., 99 (2a), 245, 1890.
2. G. Jäger, Repertorium d. Phys., 27, 42, 1891.
3. M. Jakob, Handbuch d. Phys., 11, 118, 1926.
4. E. Meyer, Zs. f. Gesamte Kälte — Ind., 47, 129, 1940.
5. W. Rau, Zs. angew. Phys., 1, 211, 1948.
6. G. Hammann, Ann. d. Phys., 32, 593, 1938.
7. L. Riedel, Kältetechnik, 2, 99, 1950.
8. R. Bosworth, Proc. Roy. Soc. of N. S. Wales, 81, 156, 210, 1948.
9. Справочник технической энциклопедии, т. 7, 1931, стр. 466.
10. L. Riedel, Chem-Ing. — Techn., 22, 54, 465, 1950; 23, 59, 1951.
11. Л. П. Филиппов, Вестн. МГУ, № 6, 59, 1954; № 12, 45, 1954.
12. C. Christiansen, Ann. Phys., 14, 23, 1881.
13. Б. В. Станкевич, Опытные исследования теплопроводности органических жидкостей и идеи о строении жидкостей, Варшава, 1891.
14. Ch. H. Lees, Phil. Trans., 191, 399, 1898.
15. Л. П. Филиппов, Вестн. МГУ, № 9, 109, 1953.
16. Н. Б. Варгафтик и Д. Л. Тимрот, Изв. ВТИ, № 7, 23, 1940.
17. Справочник технической энциклопедии, т. 5, 1930, стр. 193—244.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОПЕНТАНА И ИЗОБУТАНА

Я. З. Казавчинский и О. И. Катхе

В предлагаемой работе приведены термодинамические свойства неопентана и изобутана, рассчитанные при помощи недавно предложенного нового уравнения состояния реального газа:

$$\frac{pV}{RT_k} = \left(1 + \frac{b_0}{\varphi} + \frac{5}{8}\frac{b_0^2}{\varphi^2}\right)(\tau - 1) + 1 + \frac{a_1}{\varphi} + \frac{a_2}{\varphi^2} + \frac{a_4}{\varphi^4} + \frac{a_6}{\varphi^6} + \\ + \frac{a_8}{\varphi^8} + c\left(\frac{1}{\tau^3} - 1\right)\left(\frac{1}{\varphi} + \frac{b_2}{\varphi^2} + \frac{b_4}{\varphi^4} + \frac{b_6}{\varphi^6} + \frac{b_8}{\varphi^8}\right). \quad (1)$$

Для определения постоянных уравнения (1) требуется ограниченное число опытных данных. Метод составления уравнения и определения постоянных подробно описан раньше [1, 2].

Отметим, что, как показали исследования [2], уравнение (1) пригодно не только для вычисления термических, но также калорических величин. При этом имеется возможность с достаточной для практики точностью и надежностью охватить широкий диапазон изменения параметров.

Знание термодинамических свойств реальных газов имеет большое значение для практических целей и, с этой точки зрения, предложенные ниже данные могут представить определенный интерес.

Для круглых значений давления p и температуры °C были рассчитаны удельные объемы V (см. табл. 1—6) и впервые для неопентана и изобутана — разность энтальпий $H - H_0$ и разность теплоемкостей $C_p - C_{p_0}$. Чтобы определить энтальпию H и теплоемкость C_p, следует использовать данные для теплоемкости C_{p_0} в идеально-газовом состоянии.

На основании опубликованных опытных p, V, T данных [3] и [4], методом, изложенным в упомянутых выше работах [1, 2], были определены постоянные уравнения (1).

Найденные значения постоянных уравнения (1) и принятые, после надлежащего анализа, критические параметры приведены ниже:

	b_0	a_1	a_2	a_4	a_6	a_8	b_2
Неопентан	0,6903	−1,2072	+0,4849	0,0419	−0,0521	+0,0117	−0,8735

b_4	b_6	b_8	c	n	p_k $\frac{кг}{см^2}$	V_k $\frac{л}{кг}$	T_k° K
−0,3289	+0,2024	0,0	0,31	3,0	32,61	4,41	433,76

	b_0	a_1	a_2	a_4	a_6	a_8	b_2
Изобутан	0,665	−1,1805	+0,5069	−0,0200	−0,0142	+0,0044	−0,9047

b_4	b_6	b_8	c	n	p_k $\frac{кг}{см^2}$	V_k $\frac{л}{кг}$	T_k° K
−0,2479	+0,1525	0,0	−0,29	3,0	37,195	4,75	408,14

Имея значения постоянных уравнения состояния для неопентана и изобутана, мы вычислили производные:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \text{ и } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V.$$

Таблица 1

Удельный объем V л/кг для неопентана

p, атм	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°
1	456,9	486,1	515,3	544,5	573,7	602,9	632,1	661,4
2	225,2	240,2	255,3	270,4	285,4	300,5	315,6	330,7
3	147,8	158,4	168,8	179,2	189,5	199,6	209,4	219,6
4	109,2	117,3	125,3	133,3	141,1	148,8	156,4	164,0
5	85,94	92,6	99,16	105,7	112,1	118,3	124,5	130,8
10	39,08	43,07	46,91	50,54	54,07	57,41	60,79	64,02
15	22,82	26,28	29,26	31,98	34,53	37,02	39,03	41,68
20	13,63	17,60	20,42	22,75	24,92	26,94	28,86	30,70
25	—	11,77	14,88	17,11	19,04	20,80	22,44	24,03
30	—	—	10,89	13,28	15,10	16,71	18,18	19,59
35	—	—	7,66	10,43	12,25	13,78	15,13	16,43
40	—	—	4,54	8,230	10,09	11,58	12,84	14,05
45	—	—	3,299	6,429	8,404	9,806	11,09	12,22
50	—	—	—	5,069	7,059	8,492	9,684	10,75
55	—	—	—	4,168	6,004	7,408	8,556	9,566
60	—	—	—	3,627	5,184	6,522	7,632	8,516
65	—	—	—	3,332	4,560	5,810	6,867	7,791
70	—	—	—	—	4,007	5,229	6,225	7,105
75	—	—	—	—	3,756	4,746	5,695	6,530
80	—	—	—	—	3,515	4,380	5,244	6,040
85	—	—	—	—	3,338	4,081	4,865	5,619
90	—	—	—	—	—	3,832	4,550	5,157
95	—	—	—	—	—	3,641	4,284	4,943
100	—	—	—	—	—	3,484	4,059	4,675
110	—	—	—	—	—	—	3,709	4,232
120	—	—	—	—	—	—	3,459	3,897
130	—	—	—	—	—	—	3,274	3,639
140	—	—	—	—	—	—	—	3,447
150	—	—	—	—	—	—	—	3,295

Таблица 2

Разность энтальпий (H_0—H) ккал/кг для неопентана

p, атм	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°
1	0,52	0,43	0,38	0,34	0,31	0,28	0,24	0,22
2	1,07	0,88	0,78	0,69	0,63	0,56	0,49	0,46
3	1,61	1,35	1,19	1,05	0,94	0,84	0,76	0,69
4	2,16	1,83	1,58	1,40	1,25	1,12	1,01	0,93
5	2,72	2,30	1,98	1,77	1,56	1,41	1,27	1,16
10	5,85	4,89	4,08	3,64	3,22	2,87	2,58	2,34
15	9,85	7,94	6,55	5,68	4,97	4,39	3,93	3,56
20	15,75	11,48	9,26	7,87	6,78	6,01	5,35	4,83
25	—	16,50	12,55	10,31	8,76	7,68	6,81	6,14
30	—	—	16,60	13,08	10,95	9,47	8,35	7,45
35	—	—	22,55	16,32	13,33	11,34	9,88	8,75
40	—	—	33,65	20,05	15,87	13,31	11,45	10,11
45	—	—	41,45	24,55	18,62	15,36	13,12	11,55
50	—	—	—	29,45	21,51	17,47	14,83	13,00
55	—	—	—	33,98	24,58	19,64	16,60	14,42
60	—	—	—	37,28	27,63	21,87	18,35	15,80
65	—	—	—	39,40	30,48	24,00	20,08	17,20
70	—	—	—	—	32,88	26,12	21,77	18,63
75	—	—	—	—	34,77	28,08	23,41	20,03
80	—	—	—	—	36,32	29,91	24,99	21,36
85	—	—	—	—	37,58	31,49	26,45	22,63
90	—	—	—	—	—	32,85	27,79	23,90

Таблица 2 (*продолжение*)

p, атм	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°
95	—	—	—	—	—	34,05	29,12	25,12
100	—	—	—	—	—	35,10	30,30	26,23
110	—	—	—	—	—	—	32,30	28,26
120	—	—	—	—	—	—	33,80	30,00
130	—	—	—	—	—	—	34,94	31,43
140	—	—	—	—	—	—	—	32,56
150	—	—	—	—	—	—	—	33,42

Таблица 3

Разность теплоемкостей $(C_p - C_{p_0})$ $\frac{\text{ккал}}{\text{кг. град.}}$ для неопентана

p, атм	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°	300°
1	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0,0069	0,0051	0,0042	0,0034	0,0027	0,0023	0,0019	0,0017
3	0,0106	0,0079	0,0064	0,0052	0,0042	0,0035	0,0029	0,0025
4	0,0145	0,0108	0,0087	0,0069	0,0057	0,0047	0,0040	0,0034
5	0,0188	0,0139	0,0111	0,0086	0,0072	0,0059	0,0050	0,0043
10	0,0465	0,0328	0,0248	0,0191	0,0153	0,0125	0,0106	0,0088
15	0,0972	0,0613	0,0428	0,0324	0,0249	0,0200	0,0169	0,0137
20	0,2525	0,1133	0,0697	0,0487	0,0369	0,0286	0,0240	0,0190
25	—	0,2505	0,1110	0,0723	0,0515	0,0395	0,0315	0,0253
30	—	—	0,1969	0,1048	0,0698	0,0520	0,0403	0,0325
35	—	—	0,4430	0,1545	0,0942	0,0665	0,0501	0,0401
40	—	—	1,352	0,2357	0,1253	0,0837	0,0612	0,0483
45	—	—	0,773	0,3580	0,1648	0,1037	0,0738	0,0567
50	—	—	—	0,4834	0,2113	0,1262	0,0875	0,0658
55	—	—	—	0,5066	0,2590	0,1503	0,1018	0,0756
60	—	—	—	0,4371	0,2966	0,1745	0,1167	0,0858
65	—	—	—	0,3580	0,3150	0,1965	0,1313	0,0959
70	—	—	—	—	0,3141	0,2145	0,1450	0,1056
75	—	—	—	—	0,2943	0,2257	0,1572	0,1143
80	—	—	—	—	0,2688	0,2305	0,1682	0,1228
85	—	—	—	—	0,2418	0,2290	0,1740	0,1306
90	—	—	—	—	—	0,2224	0,1786	0,1370
95	—	—	—	—	—	0,2114	0,1810	0,1420
100	—	—	—	—	—	0,1968	0,1808	0,1455
110	—	—	—	—	—	—	0,1722	0,1490
120	—	—	—	—	—	—	0,1573	0,1475
130	—	—	—	—	—	—	0,1420	0,1408
140	—	—	—	—	—	—	—	0,1319
150	—	—	—	—	—	—	—	0,1214

Таблица 4

Удельный объем V л/кг для изобутана

p, атм	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°
1	537,1	574,1	611,2	648,2	685,2	722,2	759,2	796,2
2	265,1	283,9	302,8	321,6	340,4	359,1	377,9	396,7
3	174,3	187,6	200,6	213,5	226,2	239,0	251,4	263,6
4	128,9	139,1	149,1	158,9	168,6	178,3	187,8	197,0
5	101,6	110,0	118,2	126,2	134,1	141,9	149,6	157,1
10	46,74	51,68	56,30	60,71	64,97	69,11	73,21	77,23
15	28,03	32,01	35,55	38,81	41,90	44,87	47,76	50,58

Таблица 4 (*продолжение*)

, атм	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°
20	17,90	21,88	25,05	27,79	30,31	32,72	35,02	37,24
25	—	15,48	18,61	21,12	23,36	25,43	27,38	29,24
30	—	10,55	14,17	16,62	18,70	20,55	22,29	23,92
35	—	—	10,81	13,36	15,35	17,09	18,66	20,13
40	—	—	7,994	10,88	12,83	14,48	15,94	17,29
45	—	—	5,293	8,879	10,86	12,45	13,83	15,10
50	—	—	3,766	7,243	9,289	10,82	12,15	13,34
55	—	—	—	5,928	8,006	9,509	10,79	11,92
60	—	—	—	4,918	6,942	8,431	9,657	10,74
65	—	—	—	4,234	6,083	7,537	8,717	9,755
70	—	—	—	3,818	5,389	6,782	7,924	8,915
75	—	—	—	—	4,839	6,153	7,253	8,202
80	—	—	—	—	4,415	5,620	6,680	7,592
85	—	—	—	—	4,088	5,174	6,186	7,068
90	—	—	—	—	3,843	4,809	5,753	6,608
95	—	—	—	—	3,656	4,498	5,386	6,200
100	—	—	—	—	—	4,243	5,068	5,840
110	—	—	—	—	—	3,860	4,549	5,241
120	—	—	—	—	—	3,595	4,163	4,779
130	—	—	—	—	—	—	3,874	4,411
140	—	—	—	—	—	—	3,653	4,118
150	—	—	—	—	—	—	—	3,886
160	—	—	—	—	—	—	—	3,701

Таблица 5

Разность энтальпий $(H_0 - H)$ $\frac{\text{ккал}}{\text{кг}}$ для изобутана

, атм	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°
1	0,55	0,46	0,39	0,35	0,31	0,28	0,24	0,23
2	1,10	0,92	0,80	0,71	0,63	0,56	0,50	0,47
3	1,66	1,40	1,22	1,07	0,95	0,86	0,77	0,71
4	2,24	1,89	1,64	1,74	1,28	1,15	1,03	0,95
5	2,82	2,38	2,06	1,81	1,61	1,45	1,29	1,18
10	6,05	5,04	4,29	3,72	3,29	2,93	2,63	2,39
15	10,00	8,00	6,72	5,76	5,03	4,47	4,00	3,62
20	15,05	11,50	9,40	7,95	6,90	6,06	5,39	4,86
25	—	15,85	12,40	10,33	8,81	7,70	6,87	6,15
30	—	22,25	15,94	12,90	10,85	9,41	8,37	7,49
35	—	—	20,33	15,75	13,05	11,24	9,89	8,80
40	—	—	26,25	18,95	15,38	13,10	11,45	10,14
45	—	—	35,90	22,57	17,87	15,04	13,02	11,50
50	—	—	45,32	26,70	20,55	17,05	14,65	12,86
55	—	—	—	31,34	23,32	19,12	16,32	14,28
60	—	—	—	36,00	26,16	21,20	18,00	15,67
65	—	—	—	40,00	29,10	23,32	19,68	17,07
70	—	—	—	42,93	32,05	25,45	21,35	18,46
75	—	—	—	—	34,72	27,53	23,00	19,82
80	—	—	—	—	37,07	29,50	24,60	21,14
85	—	—	—	—	39,05	31,45	26,16	22,42
90	—	—	—	—	40,75	33,34	27,72	23,68
95	—	—	—	—	42,12	34,97	29,23	24,96
100	—	—	—	—	—	36,46	30,63	26,22
110	—	—	—	—	—	38,92	33,23	28,60
120	—	—	—	—	—	40,73	35,45	30,72
130	—	—	—	—	—	—	37,30	32,60
140	—	—	—	—	—	—	38,70	34,30
150	—	—	—	—	—	—	—	35,68
160	—	—	—	—	—	—	—	36,76

Таблица 6

Разность теплоемкостей $(C_p - C_{p_0})$ $\frac{\text{ккал}}{\text{кг. град.}}$ для изобутана

p, атм	100°	125°	150°	175°	200°	225°	250°	275°
1	0,0036	0,0028	0,0021	0,0018	0,0014	0,0011	0,0010	0,0008
2	0,0073	0,0056	0,0043	0,0035	0,0028	0,0024	0,0020	0,0016
3	0,0114	0,0096	0,0066	0,0054	0,0043	0,0036	0,0030	0,0025
4	0,0156	0,0116	0,0092	0,0072	0,0059	0,0049	0,0041	0,0034
5	0,0204	0,0154	0,0118	0,0092	0,0076	0,0062	0,0052	0,0043
10	0,0486	0,0348	0,0259	0,0249	0,0163	0,0135	0,0112	0,0093
15	0,0960	0,0615	0,0435	0,0330	0,0260	0,0206	0,0173	0,0146
20	0,2035	0,1053	0,0685	0,0486	0,0370	0,0291	0,0240	0,0198
25	—	0,1825	0,1020	0,0687	0,0505	0,0392	0,0311	0,0255
30	—	0,4875	0,1542	0,0945	0,0663	0,0500	0,0394	0,0320
35	—	—	0,2615	0,1303	0,0856	0,0625	0,0484	0,0390
40	—	—	0,5400	0,1825	0,1100	0,0780	0,0584	0,0460
45	—	—	—	0,2565	0,1404	0,0935	0,0690	0,0537
50	—	—	—	0,3612	0,1758	0,1124	0,0814	0,0620
55	—	—	—	0,5865	0,2170	0,1341	0,0945	0,0715
60	—	—	—	0,5760	0,2620	0,1560	0,1084	0,0814
65	—	—	—	0,5732	0,3065	0,1785	0,1224	0,0908
70	—	—	—	0,5235	0,3415	0,2014	0,1360	0,1005
75	—	—	—	—	0,3608	0,2230	0,1495	0,1100
80	—	—	—	—	0,3628	0,2422	0,1622	0,1190
85	—	—	—	—	0,3476	0,2605	0,1746	0,1275
90	—	—	—	—	0,3178	0,2735	0,1867	0,1355
95	—	—	—	—	0,2893	0,2776	0,1960	0,1430
100	—	—	—	—	—	0,2735	0,2022	0,1506
110	—	—	—	—	—	0,2490	0,2090	0,1621
120	—	—	—	—	—	0,2190	0,2062	0,1695
130	—	—	—	—	—	—	0,1945	0,1730
140	—	—	—	—	—	—	0,1798	0,1704
150	—	—	—	—	—	—	—	0,1638
160	—	—	—	—	—	—	—	0,1549

Таблица 7

Неопентан

Сравнение давлений, рассчитанных по уравнению состояния (1), с опытными значениями давлений [4] в атмосферах

°C	Плотность, моль/л							
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
175	Опытн. 25,46 Рассч. 25,42	31,62 31,67	35,13 35,21	37,12 37,03	38,46 38,21	39,70 39,45	41,77 41,61	46,03 45,92
200	Опытн. 28,35 Рассч. 28,40	36,51 36,48	42,25 42,17	46,59 46,57	50,43 50,28	54,63 54,57	60,38 60,18	69,68 69,28
225	Опытн. 31,21 Рассч. 31,20	41,29 41,25	49,18 49,17	55,92 55,90	62,44 62,31	69,85 69,95	79,60 79,51	—
250	Опытн. 33,96 Рассч. 33,93	45,90 45,80	55,95 55,71	65,11 65,03	74,43 74,28	85,15 84,91	99,10 98,97	—
275	Опытн. 36,71 Рассч. 36,65	50,49 50,43	62,65 62,63	74,25 74,21	86,41 86,19	100,58 100,29	118,85 118,35	—
Среднее отклонение в физических атмосферах	0,04	0,05	0,09	0,05	0,18	0,19	0,22	0,26
Среднее отклонение, %	0,13	0,12	0,18	0,09	0,29	0,27	0,28	0,45

Таблица 8

Изобутан

авнение давлений, рассчитанных по уравнению состояния (1), с опытными значениями давлений [3] в атмосферах

°C		Плотность, моль/л							
		1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
150	Опытн.	25,70	33,05	37,84	40,89	42,85	44,29	45,60	47,20	49,70
	Рассч.	25,83	33,15	37,93	40,97	42,88	44,21	45,45	47,00	49,38
175	Опытн.	28,45	37,63	44,49	49,75	54,04	57,92	61,95	66,77	73,34
	Рассч.	28,55	37,72	44,55	49,78	54,00	57,80	61,82	66,62	73,07
200	Опытн.	31,13	42,06	50,93	58,36	65,02	71,51	78,52	86,85	97,40
	Рассч.	31,21	42,14	50,98	58,34	64,92	71,40	78,30	86,45	97,03
225	Опытн.	33,78	46,44	55,27	66,86	75,93	85,12	95,22	107,20	—
	Рассч.	33,84	46,44	55,27	66,83	75,80	85,03	94,91	107,00	—
250	Опытн.	36,39	50,75	63,48	75,23	86,73	98,66	111,94	127,65	—
	Рассч.	36,43	50,76	63,49	75,18	86,58	98,50	111,50	127,05	—
275	Опытн.	38,99	55,02	69,66	83,58	97,52	112,27	128,78	148,35	—
	Рассч.	39,00	55,03	69,70	83,53	97,39	112,09	128,90	148,30	—
реднее отклонение в физических атмосферах		0,09	0,05	0,04	0,04	0,10	0,12	0,29	0,27	0,40
Среднее отклонение, %		0,27	0,13	0,07	0,06	0,13	0,14	0,31	0,25	0,50

После чего по известным термодинамическим соотношениям были рассчитаны $u - u_0$, $H - H_0$, $C_V - C_{V_\infty}$, $C_p - C_V$ и $C_p - C_{p_0}$.

Величины $\frac{pV}{RT_k}$, $H - H_0$, $C_p - C_{p_0}$, рассчитанные для серии значений приведенного объема $\varphi = V / V_k$ в интервале $\varphi = 100 \div 0{,}75$ и для серии значений приведенных температур $\tau = T / T_k$, были построены по изотермам, как функции p. Это дало возможность получить V, $H - H_0$ и $C_p - C_{p_0}$ для серии круглых значений p и t °C. Результаты приведены в табл. 1—6.

В табл. 7 и 8 сопоставлены значения давления p, рассчитанные по уравнению (1) с опытными данными [3] и [4].

Сопоставление показывает близкое совпадение расчетных и опытных данных, что может свидетельствовать о приемлемой точности предлагаемых уравнений.

Поступила
6.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. З. Казавчинский, ДАН, 95, 1005, 1954.
2. Я. З. Казавчинский, Теплоэнергетика, № 7, 15, 1954.
3. J. A. Beattie, D. G. Edwards, S. Marple, Jr, Journ. Chem. Phys., 18,127, 1950.
4. J. A. Beattie, S. W. Levine, D. R. Douslin, Journ. Chem. Phys., 20, 1619, 1952.

ПРИМЕНЕНИЕ C^{14} ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ НЕСИММЕТРИЧНЫХ КЕТОНОВ

В. Д. Нефедов, М. А. Торопова и И. А. Скульский

Метод получения кетонов из смеси солей жирных и ароматических кислот известен уже более ста лет.

В 1856—1857 гг. Лимприхт [1], подвергая сухой перегонке Са-соли уксусной и муравьиной кислоты, получил, наряду с уксусным альдегидом, простейший кетон — ацетон. Одновременно аналогичные опыты провел Пириа [2]. В 1857 г. Фридель получил таким же путем жирноароматический кетон — ацетофенон.

Следующим этапом в развитии метода являются каталитические синтезы кетонов. Решающими явились работы Сабатье и Майлью и работы Сендеренса. В качестве катализаторов испытывались самые разнообразные окислы металлов: Al_2O_3, Cr_2O_3 [3]; ZnO, CaO, CeO_2 [4]; Fe_2O_3 [5]; CdO [6]; MnO [7]; ZrO_2 [8] и, наконец, ThO_2 [9].

Опыты показали, что наилучшим катализатором в отношении эффективности, длительности действия и удобства приготовления является окись тория. Каталитическим путем, согласно нижеприведенной схеме, были получены самые разнообразные жирные и жирноароматические кетоны и альдегиды:

$$R_1-COOH + R_2-COOH \xrightarrow[ThO_2]{430-450^\circ C} \begin{cases} R_1-CO-R_1 \\ R_1-CO-R_2 \\ R_2-CO-R_2 \end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

В настоящее время каталитический метод получения кетонов является наиболее важным.

Оба метода получения кетонов, несмотря на ряд отличий друг от друга, имеют в своей основе в сущности одну и ту же реакцию, которая сводится к разрыву связи между карбоксильным углеродным атомом кислоты и остальной частью молекулы, присоединению остатка молекулы к молекуле другой кислоты и образованию при этом молекулы кетона, двуокиси углерода и воды. До последних лет, однако, несмотря на широкое практическое применение указанной реакции, этими фактами исчерпывались наши знания относительно ее механизма. Прежде всего оставалось неизвестным, за счет карбоксильного атома углерода какой из кислот образуется карбонильная группа кетона и чей карбоксильный углерод входит в отщепляющуюся двуокись углерода.

Можно было предполагать, что углеродные атомы функциональных групп различных кислот не эквивалентны в смысле участия их в построении кетогрупп несимметричных кетонов. Поведение отдельных атомов карбоксильных групп взаимодействующих молекул должно определяться как энергетическими, так и кинетическими факторами. Не исключена возможность того, что детальное изучение подобного рода реакций с учетом кинетических особенностей процесса даст возможность судить об относительной прочности связи углерода карбоксильных групп с различными радикалами в зависимости от их величины и строения. Последнее, в свою очередь, позволит более глубоко понять структуру и свойства ряда органических соединений. Сопоставление результатов, полученных при каталитическом пиролизе органических кислот, с результатами, полученными при сухой перегонке солей аналогичных кислот, даст возможность подтвердить или опровергнуть существующую в настоящее время точку зрения в отношении тождественности происходящих в том и другом случае процессов.

Изучаемый вопрос имеет также и большой практический интерес. настоящее время в исследованиях в области органической химии, иохимии и медицины применяется все большее количество самых разнобразных веществ, меченых по углероду. Как конечными, так и промекуточными продуктами в синтезах этих веществ могут быть и несимметичные кетоны. Знание того, из углерода карбоксильных групп какой з кислот образуется кетогруппа, позволит правильно выбрать кислоту, оторую следует метить радиоактивным углеродом.

В нашей лаборатории работы, посвященные изучению механизма рекции образования кетонов при каталитическом синтезе их над ThO_2 з смеси двух карбоновых кислот, были начаты в 1952 г. В. Д. Нефедовым М. А. Тороповой. В настоящее время сведения о подобных исследованиях в литературе отсутствуют.

В 1953 г. появилась работа Рида, в которой изучалась кинетика реакции образования альдегидов и кетонов при сухой перегонке солей органических кислот [10]. ид получил данные, свидетельствующие о том, что в ходе реакции имеет место обраование свободных радикалов. Несколько позже вышла работа Ли и Спинкса [11], освященная изучению этой же реакции, но трактующая ее механизм с противопоожной точки зрения. Ли и Спинкс изучали механизм образования кетонов при сухой ерегонке Са-солей. Для различных систем были получены следующие результаты абл. 1):

Таблица 1

Исследуемая система	% активности в кетоне по отношению к активности кислоты
Ацетат — C^{14} + бензоат	1,5
Ацетат — C^{14} + толуат	1,6
Ацетат — C^{14} + фенилацетат	33,3
Ацетат — C^{14} + валерат	18,7
Бензоат — C^{14} + формиат	90,6
Бензоат — C^{14} + ацетат	101,4
Бензоат — C^{14} + пропионат	101,6

По легкости, с которой кислоты теряли карбоксил, они расположились в следуюий ряд:

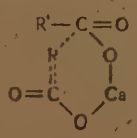
ацетат > фенилацетат > н-валерат > формиат > бензоа

то, по мнению авторов, свидетельствует против предлагавшегося ранее радикального еханизма реакции, так как по легкости отрыва соответствующих радикалов кислоы должны были бы располагаться в иной последовательности. Ли и Спинкс предлаают механизм, по которому первой быстрой стадией является образование ацильного атиона, вступающего затем сравнительно медленно в реакцию с другой молекулой ли органической кислоты:

$$R-COOMe \rightarrow R-C^{+}=O + MeO^{-}$$

$$R-C^{+}=O + R'-COOH \rightarrow RCOR' + Me^{+} + CO_2.$$

олее вероятным, однако, представляется авторам одностадийный процесс, идущий рез переходное состояние типа:



Таким образом, в настоящее время не существует единой точки зрения на механизм акции образования кетонов при сухой перегонке солей карбоновых кислот, и совершенно отсутствуют данные о механизме реакции каталитического образования кетонов.

Приведенные выше предположения не охватывают собой всех известных фактов и тем более не дают возможности предсказывать поведение углерода карбоксильных групп различных кислот в реакции образования несимметричных кетонов.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению этого вопроса. В качестве объектов исследования выбирались такие системы, которые во-первых, состояли из кислот, сильно отличающихся своими радикалами; во-вторых, которые давали продукты, значительно отличающиеся своими температурами кипения. Первое обстоятельство давало возможность надеяться на неодинаковую вероятность участия углерода карбоксильных групп в построении несимметричных кетонов. Второй факт имел значение для получения интересующих нас кетонов в чистом виде.

Были изучены следующие системы.

Фенилуксусная кислота — C^{14} + уксусная кислота
Уксусная кислота — C^{14} + фенилуксусная кислота.
Бензойная кислота — C^{14} + уксусная кислота.
Фенилуксусная кислота + уксусная кислота — C^{14}.
Валериановая кислота + уксусная кислота — C^{14}.
Капроновая кислота + уксусная кислота — C^{14}.

Каталитический пиролиз осуществлялся нами пропусканием смеси паров карбоновых кислот над ториевым катализатором при температуре 430—450°С в атмосфере азота [12]. При этом мы не придерживались эквимолекулярных соотношений кислот в исходной смеси, что, как было установлено в дальнейшем, не влияло на конечный результат. Меченные по карбоксилу изотопом C^{14} фенилуксусная, уксусная и бензойная кислоты получались карбонизацией радиоактивной двуокисью углерода реактива Гриньяра [13, 14]. Известные затруднения вызывает получение ледяной уксусной кислоты с C^{14} в карбоксильной группе. При отгонке радиоактивной уксусной кислоты из реакционной смеси с паром получается весьма разбавленный раствор ее в воде, из которого необходимо получить безводный продукт. Устройство разделительной колонки [13, 15] является довольно трудоемкой задачей. В случае, когда удельная акивность синтезированной уксусной кислоты достаточно велика и можно без ущерба для целей работы разбавить ее в несколько раз, возможен другой способ получения радиоактивной ледяной уксусной кислоты. Сущность метода заключается в адсорбции радиоактивной уксусной кислоты из разбавленного водного раствора на активированном угле и последующем обмене адсорбированной кислоты с неактивной ледяной уксусной кислотой.

Полученная в результате пиролиза смесь продуктов обрабатывалась щелочью, причем непрореагировавшая часть кислот уходила в виде солей в водную фазу [12]. Выделение образовавшихся кетонов производилось путем разгонки в вакууме. Идентификация продуктов осуществлялась измерением их показателя преломления на рефрактометре Аббе и определением молекулярного веса криоскопическим методом.

Необходимо остановиться на особенностях получения метилизопропилкетона. В данном случае, наряду с метилизопропилкетоном с C^{14} в карбонильной группе, образуется также радиоактивный метилпропилкетон, что можно объяснить изомеризацией изопропилрадикала [16]. Тот факт, что для этой системы нами измерялась активность не чистого $CH_3COCH(CH_3)_2$, а смеси $CH_3 — CO — CH(CH_3)_2$ и $CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — CH_3$, не влияет на результат, поскольку эти кетоны имеют одинаковый молекулярный вес.

Наблюдение за поведением карбоксильных групп при реакции каталитического пиролиза осуществлялось измерением активности кетонов и соответствующих кислот по специально разработанной методике, пригодной для жидких образцов, без общепринятого переведения соединений в углекислый барий, ибо последний метод имеет ряд недостатков.

При измерении активности может быть получен неверный результат из-за существования изотопного обмена [17, 18] активной двуокиси угле-

да карбоната бария с неактивной CO_2 воздуха:

$$BaC^{14}O_3 + CO_2 \rightleftarrows BaCO_3 + C^{14}O_2.$$

виду этого приходится принимать некоторые меры предосторожности, оторые, однако, не всегда оказываются достаточными.

В результате сжигания происходит значительное уменьшение удельой активности получаемых при этом образцов по сравнению с удельной ктивностью исходных соединений. Это уменьшение активности идет счет образования, наряду с активной двуокисью углерода, неактивной O_2 из других углеродных атомов молекулы кислоты или кетона и превраения ее в карбонат бария. Нетрудно показать, что в общем виде это разбавление выазится формулой:

$$K = \frac{M_{BaCO_3}}{M} n \approx \frac{200n}{M},$$

де n — число углеродных атомов данного оединения, M — молекулярный вес соедиения.

Примененная нами методика позволила повысить чувствительность измерений примерно на порядок.

Вместо измерения активности чистых кетонов или кислот можно пользоваться также измерением активности их растворов в подходящих органических растворителях и сравнивать при этом активности, приходящиеся на единицу концентрации. В обоих случаях измерения ведутся при наличии слоя полного поглощения, составляющего для β^--излучения C^{14} примерно 30 мг/см^2.

Для измерения активности жидких препаратов была сконструирована специальная ячейка (см. рисунок). Торцевый счетчик вмазывался на легкоплавкой замазке в небольшое (3—4 мм) углубление, сделанное в свинцовой плитке. Снизу свинец высверливался по диаметру, несколько большему чем диаметр окошечка счетчика O, и в это отверстие вмазывалась стеклянная трубка T, имеющая внутренний шлиф. В трубку вставлялась притертая стеклянная пробка $П$. На конце пробки было сделано углубление (7—8 мм), в которое вставлялись чашечки $Ч$ с жидкими образцами. Чашечки цилиндрической формы изготовлялись из стекла и имели одинаковые размеры. Сверху чашечка закрывалась крышкой K, пришлифованной к пробке. Крышка представляет собой тонкое плоское стеклянное кольцо, затянутое целлофаном, имеющим вес 2 мг/см^2.

Применением подобного устройства достигалась полная идентичность геометрического расположения образцов при всех измерениях и исключалась возможность загрязнения поверхности слюдяного окошечка счетчика парами радиоактивных жидкостей.

В целом этот метод имеет следующие преимущества: 1) исключается возможность ошибки, связанной с изотопным обменом; 2) по сравнению с методом сжигания дает выигрыш в отношении активностей измеряемых образцов, что особенно существенно в тех случаях, когда активность изучаемых соединений невелика; 3) он является быстрым и удобным.

Полученные нами результаты приводятся в табл. 2.

Представляет интерес сравнение наших результатов с результатами Ли и Спинкса.

В случае системы активная бензойная кислота + уксусная кислота мы получали метилфенилкетон, активность которого равнялась 102% по отношению к активности исходной бензойной кислоты. Результат канадских авторов 101% [11].

Таблица 12

Исследуемая система кислот	Соединение	Конц. в мг-молях на 1 г раствора	Растворитель	Активность в имп. мин.	Фон счетчика в имп. мин.	Активность соединения без фона	P — процент активности в кетоне по отношению к активности кислоты	Вероятная ошибка в %
Фенилуксусная — C^{14} +	$C_6H_5CH_2C^{14}OCH_3$	0,697	Ксилол	214 ± 1	25 ± 0,6	189 ± 1	51,0	±0,5
+ уксусная	$C_6H_5CH_2C^{14}OOH$	0,714	»	400 ± 2	25 ± 0,6	375 ± 2		
Уксусная — C^{14} + фенил-	$C_6H_5CH_2C^{14}OCH_3$	0,870	Анилин	334 ± 2	32 ± 1	302 ± 2	49,0	±0,6
уксусная	$CH_3C^{14}OOH$	0,840	»	631 ± 3	33 ± 1	598 ± 3		
Бензойная—C^{14} + уксус-	$C_6H_5C^{14}OCH_3$	0,401	Ксилол	2662 ± 10	30 ± 0,6	2632 ± 10	102,0	±0,4
ная	$C_6H_5C^{14}OOH$	0,402	»	2611 ± 10	30 ± 0,6	2581 ± 10		
Изомасляная + уксус-	$(CH_3)_2CHC^{14}OCH_3$	1,44	Анилин	84 ± 05	25 ± 0,6	59 ± 0,8	49,0	±1,3
ная — C^{14}	$CH_3C^{14}OOH$	1,50	»	150 ± 1	25 ± 0,6	125 ± 1		
Валериановая + уксус-	$C_4H_9C^{14}OCH_3$	1,08	Анилин	39 ± 0,3	23 ± 0,4	16 ± 0,4	18,3	±2,5
ная — C^{14}	$CH_3C^{14}OOH$	1,50	»	144 ± 0,8	23 ± 0,4	121 ± 0,9		
Капроновая + уксус-	$C_5H_{11}C^{14}OCH_3$	1,52	Анилин	151 ± 1	25 ± 0,6	126 ± 1	35,0	±0,8
ная — C^{14}	$CH_3C^{14}OOH$	1,60	»	405 ± 2	25 ± 0,6	380 ± 2		

Для системы валериановая кислота + активная уксусная кислота мы получали, что лишь 18,3% активности из исходной уксусной кислоты перешло в образовавшийся метилбутилкетон. Результат Ли и Спинкса 18,7%.

Таким образом, для этих систем наши результаты целиком совпали с результатами указанных авторов, несмотря на то, что методы получения кетонов были различны. Следовательно, для этих систем:

доля активности, переходящей из кислоты в кетон при получении его над катализатором, равна доле активности, перешедшей в кетон, образовавшийся при сухой перегонке солей карбоновых кислот;

доля активности, переходящей из кислоты в кетон, образующийся при каталитическом пиролизе, не зависит от грамм-молекулярных соотношений кислот, применяемых для синтеза данного кетона *.

Отсюда можно сделать естественный вывод, что в основе реакции образования кетонов путем каталитического пиролиза и реакции образования кетонов при сухой перегонке солей лежит один и тот же, в принципе, механизм.

Иными словами, в случае каталитического получения несимметричных кетонов имеет место промежуточный процесс, аналогичный образованию смешанных солей карбоновых кислот.

Для системы фенилуксусная кислота + активная уксусная кислота получен результат ~50%, в то время как канадские авторы приводят цифру 33%. С

* Последнее положение верно и для остальных изученных нами систем.

целью проверки полученного результата мы провели следующие опыты.

Синтезировался метилбензилкетон из активной уксусной кислоты и неактивной фенилуксусной кислоты, и активность его сравнивалась с активностью уксусной кислоты путем измерения жидких образцов.

Синтезировался метилбензилкетон из активной фенилукскусной кислоты и неактивной уксусной кислоты, и активность его сравнивалась тем же методом с активностью фенилуксусной кислоты.

Синтезировался метилбензилкетон из тех же компонентов, но сравнение активности кетона и кислоты производилось путем измерения образцов карбоната бария.

Во всех трех опытах были получены одинаковые результаты, что дает право сомневаться в правильности результата Ли и Спинкса. Расхождение данных, повидимому, не может быть объяснено тем, что методы синтеза кетона были различны.

Как уже отмечалось выше, в реакции $R_1 - COOH + R_2 - COOH$ наибольший интерес представляло выяснение того, углерод какой из кислот входит в кетон, и из молекулы какой кислоты отщепляется двуокись углерода.

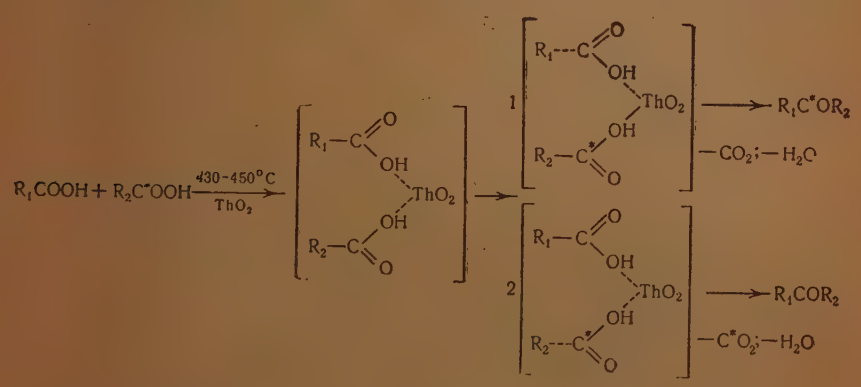
Полученные результаты свидетельствуют, что, как правило, в образовании карбонильных групп несимметричных кетонов могут принимать участие карбоксильные атомы углерода обеих реагирующих кислот, но доля этого участия может быть неодинаковой. Попытка объяснить это на основании ионного механизма, предложенного Ли и Спинксом, не привела нас к успеху. Основным препятствием к созданию общей теории механизма изучаемой реакции служит слишком незначительное число исследованных систем.

Основываясь на данных Рида относительно возникновения при реакции пиролиза свободных радикалов и на полученных в наших опытах, а также в опытах Ли и Спинкса, результатах, нам удалось дать вышеуказанным результатам качественное объяснение. При этом мы исходили из необходимости учитывать, по крайней мере, два фактора:

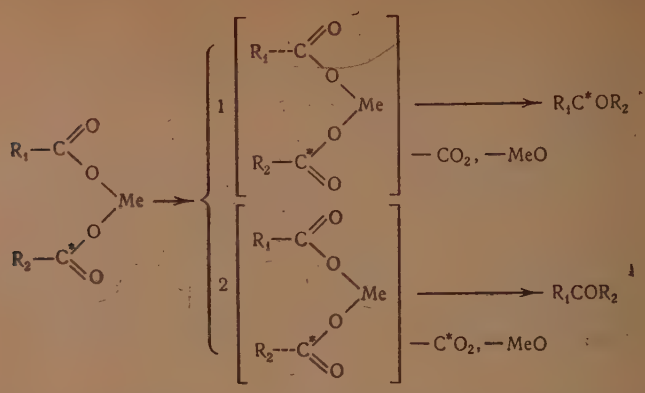
1) различие в прочностях связей между атомом углерода карбоксильных групп и радикалами соответствующих кислот;

2) неодинаковую устойчивость образующихся свободных радикалов.

Тогда реакцию каталитического образования кетонов можно представить схемой:



или в случае образования кетонов путем сухой перегонки солей карбоновых кислот схемой:



Вероятность реакций 1 и 2 будет определяться, следовательно, не только прочностью связей R_1 — COOH и R_2 — C*OOH, но и устойчивостью радикалов R_1 и R_2, поскольку последние будут в различной степени претерпевать побочные превращения — распад, изомеризацию и т. п.— и выбывать, таким образом, из основной реакции. Доля участия углеродных атомов карбоксильных групп каждой из кислот в образовании карбонильных групп несимметричных кетонов будет зависеть от соотношения вероятностей указанных двух реакций.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведенной работы по изучению механизма образования несимметричных кетонов путем каталитического пиролиза карбоновых кислот изучено пять различных систем. Применяемая при этом методика меченых атомов позволила выяснить степень участия углерода карбоксильных групп данных кислот в образовании карбонильных групп несимметричных кетонов.

2. Сравнение результатов, полученных при измерении активности кетонов, образующихся путем каталитического пиролиза карбоновых кислот, с результатами измерения активностей кетонов, полученных при сухой перегонке солей этих кислот, дает возможность сделать предположение о тождественности механизмов реакций для обоих методов.

3. Сделана попытка качественного объяснения полученных результатов.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 14. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Limpricht, L. Ann. Chem., 97, 369, 1856.
2. H. Piria, Ann. chim. et phys. (3), 48, 113, 1856.
3. J. B. Senderens, C. R., 150, 703, 1910.
4. J. B. Senderens, Ann. chim. et phys., (8), 28, 265, 1913.
5. M. A. Mailhé, C. R., 157, 220, 1913.
6. M. A. Mailhé, Bull. Soc. chim. Fr., (4), 13, 669, 1913.
7. M. A. Mailhé, C. R., 158, 833, 1914.
8. M. A. Mailhé, Ann. chim. et phys., (8), 28, 312, 1913.
9. J. B. Senderens, C. R., 149, 997, 150, 112, 1909.
10. J. Reed, Journ. Chem. Phys., 21, 377, 1953.
11. C. C. Lee, J. W. T. Spinks, Journ. Organ. Chem., 18, 1079, 1953.
12. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. II, ИИЛ, 1950, стр. 484 и сл.
13. Т. И. Андрианова, Е. А. Андреев, ДАН, 86, 600, 1952; 88, 673, 1955.

R. Muxart, P. Daudel, C. Rigolct, Bull. Soc. chim. Fr., 5/6, 577, 1952.
D. Rittenberg, K. Block, Journ. Biol. Chem., 154, 311, 1944.
Р. О. Рейс, К. К. Рейс, Алифатические свободные радикалы, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937.
G. Samos, Science, 110, 663, 1949.
W. D. Arustroung, L. Singes, S. H. Zbarsky, B. Dunshee, Science, 112, 531, 1950.

КОЭФФИЦИЕНТ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ОБМЕНЕ В СИСТЕМЕ SO_2—HSO_3'

А. М. Агальцов и Я. Д. Зельвенский

Стабильные изотопы серы могут найти применение в качестве мече ных атомов в биологии, биохимии и в других областях, когда присутстви радиоактивной серы нежелательно. Кроме того, в отдельных случая имеет значение одновременное использование двух изотопов — радио активного и стабильного. В литературе описано также применение изо топа S^{34} для аналитических целей [1].

Из стабильных изотопов серы наибольший интерес представляет изо топ S^{34} в связи с тем, что его содержание довольно велико — 4,18% [2 Способом получения препаратов, обогащенных тяжелой серой, може служить изотопный обмен между газообразным SO_2 и водным раствор бисульфита по реакции:

$$(S^{34}O_2)_г + (HS^{32}O_3')_р \rightleftarrows (S^{32}O_2)_г + (HS^{34}O_3')_р. \quad (1$$

Основной характеристикой процесса разделения является коэфф циент разделения α, представляющий отношение [3]:

$$\alpha = \frac{N/(1-N)}{n/(1-n)} = \frac{N(1-n)}{n(1-N)}, \quad (2$$

где N — содержание изотопа S^{34} в жидкой фазе, n — то же в газово фазе в атомных долях.

Для реакции (1) коэффициент разделения совпадает с константой ра новесия. Теоретическое вычисление константы равновесия изотопного об мена статистическим методом для интересующего нас случая не выпол нимо ввиду отсутствия необходимых данных.

Получение тяжелой серы методом обмена между газообразным SO_2 и раствор бисульфита натрия в каскадной системе противоточных насадочных колонн изуч лось несколькими авторами [4—7]. Этим путем удавалось достигнуть значительно обогащения жидкой фазы изотопом S^{34}. Сделанная на основании экспериментальны данных приблизительная оценка коэффициента разделения привела к значениям по данным различных авторов от 1,010 [6] до 1,015 [4].

При помощи весьма точного масс-спектрометра Тоде, Грехэм и Цийглер [удалось осуществить прямое определение коэффициента разделения изотопов серы реакции (1). При 25° С они получили величину α от 1,016 до 1,021 и приняли в сре нем $\alpha = 1{,}019$.

Таким образом, данные различных авторов существенно отличаются в связи с чем представлялось интересным провести новые определени для выяснения достоверной величины константы равновесия.

В настоящей статье излагаются результаты определения коэфф циента разделения (константы равновесия) изотопного обмена S^{34} — S в системе SO_2 — HSO_3' методом, аналогичным простой перегонке с рас четом по известному уравнению Релея.

Сущность метода состоит в том, что из большого количества исходно раствора, содержащего W_0 молей $NaHSO_3$, постепенно и достаточно ме ленно выделяется газообразный SO_2, который обменивается с раствор по реакции (1) и удаляется из системы. Опыт продолжается до тех по пока в растворе не останется некоторое небольшое количество NaHS равное $W_к$.

В результате интегрирования уравнения Релея получаем зависимость

$$\left(\frac{W_0}{W_к}\right)^{(\alpha-1)/\alpha} = \frac{N_к}{N_0}\left(\frac{1-N_0}{1-N_к}\right)^{1/\alpha}, \qquad (3)$$

де N_0 и $N_к$ — соответственно начальная и конечная концентрации тяжелого изотопа серы в растворе.

Очевидно, что по уравнению (3), располагая необходимыми экспериментальнми данными, можно рассчитать коэффициент разделения α.

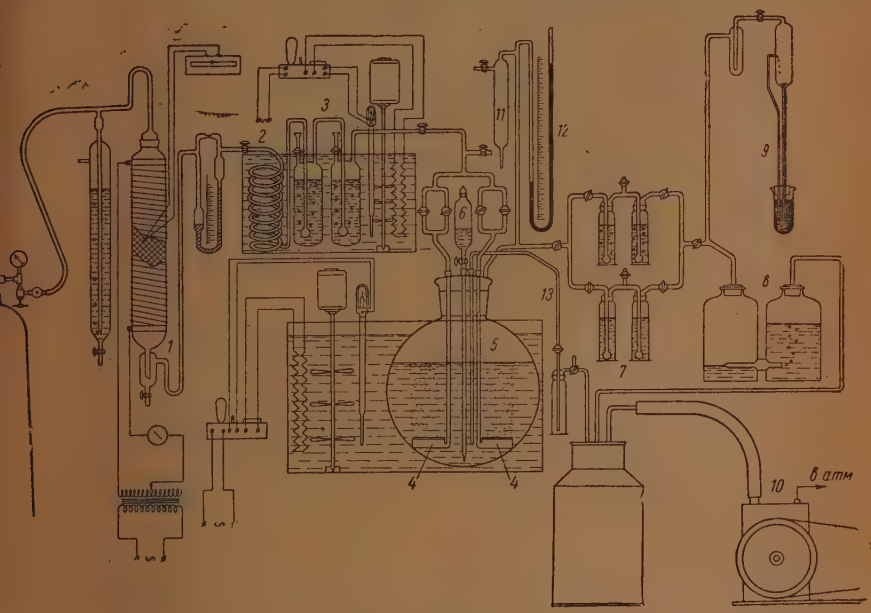


Рис. 1. Схема установки

Выделение газообразного SO_2 из раствора бисульфита достигалось путем прибавления очень малыми порциями серной кислоты (по литературным данным [3] между сульфитным и сульфатным ионами изотопный обмен не наблюдается). Через раствор в течение всего опыта непрерывно пропускался поток водорода, который служил для интенсивного перемешивания раствора и десорбции сернистого газа.

Очевидно, что описанная методика создает условия, при которых определяемая величина коэффициента разделения не изменяется под влиянием наложения растворения SO_2 в жидкой фазе и должна совпадать с константой равновесия.

Изотопный состав серы в растворе до и после обогащения измерялся масс-спектрометрически.

Определения величины коэффициента разделения α произведены при 25 и 35°С и абсолютном давлении 300 мм рт. ст., которое для обычных условий проведения процесса считается оптимальным [9].

Схема установки представлена на рис. 1.

Водород, поступающий из баллона со скоростью 5 л/мин., очищался от примеси кислорода на никелевом катализаторе в обогреваемой трубке *1*, подогревался до температуры опыта в термостатированном змеевике *2* и осушался в склянках с серной кислотой *3*. Эта часть установки работала при давлении, близком к атмосферному.

Полнота очистки водорода от кислорода контролировалась колор метрически по реакции с аммиачным раствором одновалентной меди.

Далее водород двумя параллельными потоками поступал через пл стинки из пористого стекла *4* в реакционный сосуд *5*, где барботиров через раствор в виде очень мелких пузырьков.

Реакционный сосуд объемом 6,7 л предварительно до половины зал вался 20—30%-ным водным раствором химически чистого NaOH (не соде жащего карбоната), который путем пропускания сернистого газа превр щался в бисульфит. В раствор добавлялось небольшое количество гидр хинона, рекомендуемого как ингибитор от окисления сульфита [10

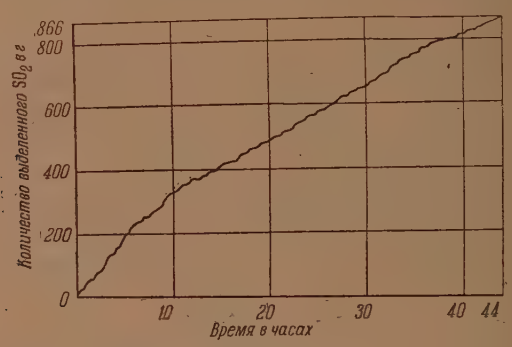


Рис. 2. Динамика выделения SO_2 из раствора

Для подачи кислоты в реакционный сосуд служила воронка *6* с капиллярной сливной трубкой.

Газ из реакционного сосуда через поглотительные склянки *7* для улавливания и анализа SO_2 и контрольные абсорберы *8* откачивался вакуумным насосом *10*.

Постоянство давления в системе автоматически поддерживалось ртутным маностатом *9*.

Объем раствора в реакционном сосуде вычислялся по изменению давления, вызванному впуском известного количества водорода. Для этого в схеме были предусмотрены газовая бюретка *11* и манометр *12*.

Реакционный сосуд был снабжен также трубкой *13* для отбора проб раствора на анализ. Зная объем и состав раствора, можно было определить количество серы в реакционном сосуде в виде бисульфита *W*. Определение содержания сульфитной серы в растворе производилось иодометрическим методом.

Выделившийся сернистый газ улавливался и окислялся нейтральным раствором перекиси водорода и определялся алкалиметрическим титрованием. Титруя содержимое поглотительных сосудов, через известные промежутки времени получали данные по динамике выделения SO_2 из раствора (рис. 2). Как видно из рис. 2, выделение SO_2 из раствора удавалось вести с практически постоянной скоростью, которая составляла в среднем 20 г в час.

Количества выделенной серы, рассчитанные по анализам газа и жидкости, расходились менее чем на 0,1%.

Измерение изотопного состава серы производилось на масс-спектрометре МС-1. Образцы для анализа готовились в виде газообразного SO_2 разложением некоторого количества анализируемого раствора крепкой серной кислотой в вакуумном приборчике, аналогичном описанному Вайнхаузом для CO_2 [11]. Измерялись пики, соответствующие массам 64, 65 и 66 для ионов SO_2 и массам 48, 49, 50 для ионов SO. При расчете результатов учитывался изотопный состав кислорода.

Массы 68 и 52, соответствующие наиболее тяжелому изотопу серы S^{36}, не удалось измерить ввиду очень малой величины пиков.

Наряду с пробами обогащенной серы каждый раз анализировались пробы, приготовленные из исходного раствора, и таким путем определялся прирост ΔN концентрации изотопа S^{34}.

Измерения изотопного состава каждого образца многократно повторялись (от 7 до 12 раз) при различных давлениях в анализаторе и принималось среднее значение. Концентрация тяжелого изотопа $N_к$ в обогащенных пробах равна

$$N_к = N_0 + \Delta N,$$

где N_0— природное содержание S^{34}, равное 4,18% по литературным данным [2]. Расчет коэффициента разделения α производился по уравнению (3).

Описанным методом проведены определения коэффициета разделения S^{32} и S^{34} при 25 и 35° С. При каждой температуре получены два значения, рассчитанные по данным, соответствующим различной степени обогащения.

Полученные результаты представлены в таблице.

C°	$\frac{W_0}{W_к}$	ΔN	$N_к$	α
25	21,5	0,2	4,38	1,0181
35	250	0,49	4,67	1,0214
			Среднее	1,0197±0,0017
35	65,5	0,29	4,47	1,0170
35	278	0,49	4,67	1,0211
			Среднее	1,0190±0,0021

Найденные значения коэффициента разделения близки к результатам, полученным Тоде с сотрудниками методом непосредственного измерения состава равновесных фаз [8] (среднее 1,019 против 1,0197).

Более низкие значения α, вычисляемые на основе эффекта разделения изотопов серы в каскадной системе противоточных колонн (4—7), следует объяснить неточностью методов расчета α этим путем. Кроме того, в противоточном процессе обмена газа с раствором эффективное значение коэффициента разделения $\alpha_{эфф}$ вследствие побочных процессов ниже величины α, совпадающей с константой равновесия.

Существенным результатом настоящей работы нам кажется также то, что показана пригодность описанной простой методики для определения констант равновесия изотопного обмена.

ВЫВОДЫ

1. Определены значения коэффициента разделения (константы равновесия) изотопного обмена S^{34} — S^{32} в системе SO_2 (газ)— HSO_3' (раствор) при 25 и 35°С.

2. Показана возможность экспериментального определения коэффициентов разделения реакций изотопного обмена методом, основанным на использовании уравнения Релея.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
7.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Kirshenbaum, A. Grosse, Analyt. Chem., **22**, 613, 1950.
2. А. В. Лапицкий и Ан. Н. Несмеянов, Таблица изотопов, в сборнике «Радиохимия», Изд-во МГУ, 1952.
3. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, 1952.
4. H. Thode, J. Gorham, H. Urey, Journ. Chem. Phys., **6**, 296, 1938.
5. D. Stewart a. K. Cohen, Journ. Chem. Phys., **8**, 904, 1940.
6. K. Clusius u. H. Haimerl, Zs. Naturforsch., **3a**, **11**, 611, 1948.
7. E. North. a. R. White, Ind. Eng. Chem., **43**, 2390, 1951.
8. H. Thode, R. Graham a. J. Ziegler, Canad. Journ. Res., **23** (B), 40, 1945.
9. K. Cohen, Journ. Chem. Phys., **8**, 504, 1940.
10. H. Johnstone, H. Read a. U. Blaunmeyer, Ind. Eng. Chem., **30**, 101, 1938.
11. С. Вайнхауз, Сб. «Получение и определение меченых атомов» ИИЛ, 1948.

ДИСКУССИЯ

ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА И ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

О. М. Полторак

В нашей статье [1], посвященной критическому разбору оснований теории замед-
ного разряда, была показана неправильность ряда работ Хориути и Поляни [2],
Н. Фрумкина [3] и М. И. Темкина [4], проявляющаяся особенно отчетливо при рас-
трении вопросов об энергии активации разрядки иона водорода и оценке роли
блемы абсолютного потенциала в электрохимической кинетике. Ответная статья
И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5], содержащая разбор работы [1], не может не
вать возражений, так как в ней допущено неправильное использование основных
модинамических уравнений, за счет чего и достигалась кажущаяся возмож-
ть опровергнуть нашу позицию.

В связи с этим мы вновь вернемся к вопросам, затронутым в работе [1], и рассмо-
м все возражения М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина в той последовательности, в
кой они представлены в работе [5].

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

При оценке основного уравнения теории замедленного разряда мы исходили из
ропо известного (см., например, [6]) положения, что для сложных реакций нахождение
омального уравнения протекания процесса еще не решает вопроса о его механизме,
как ряд самых различных механизмов может приводить к одинаковым уравнениям.
отличие от этого А. Н. Фрумкин проблему установления механизма водородного
ренапряжения предлагает свести к задаче отыскания формального кинетиче-
ого уравнения, так как именно в этом и состоит смысл вновь предлагаемого
5] способа опытного подбора величины α, при которой уравнения теории замедлен-
го разряда правильно описывают наблюдаемые на опыте закономерности. При ана-
зе вопросов механизма подобный способ сопоставления теории с опытом не является
едительным. Ведь в действительности, ни опытное доказательство факта медленности
зрядки, ни даже утверждение А. Н. Фрумкина, что в ряде случаев разрядка ионов
дорода является процессом первого порядка по разряжающимся ионам гидроксония,
независимого определения α не подтверждает согласующейся с опытом
омы уравнения теории замедленного разряда, так как с кинетической схемой
льмера—Фрумкина и приведенными в [5] аргументами совместимо как уравнение

$$\eta = a + \frac{RT}{F} \ln i,$$

дующее из теории при $\alpha = 1$, так и

$$\eta = a + \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [H_3O^+] + \frac{2RT}{F} \ln i,$$

лучающееся при $\alpha = 0{,}5$. Поэтому, как только от задачи подыскания формального
авнения (для этого действительно достаточно подобрать α) мы переходим к обсужде-
о механизма, в качестве центрального возникает вопрос о величине α, если мы попы-
мся обосновать теорию замедленного разряда. Это и утверждалось нами в работе
.

Итак, неточность позиции А. Н. Фрумкина и М. И. Темкина по разбираемому во-
осу состоит в игнорировании известного положения химической кинетики о том, что
дбор формального кинетического уравнения еще не доказывает механизма процесса.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ РАЗРЯДКИ ИОНА ВОДОРОДА ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА — КАТОДА

В нашей дискуссии этот вопрос возник в связи с рассмотрением ошибок в работах
риути и Поляни [2] и М. И. Темкина [4,7] при нахождении энергии активации раз-
дки иона водорода из кривых потенциальной энергии. Так как в ответной статье
И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5] этот вопрос опять решен неправильно, мы возвра-

тимся к нему еще раз и уточним понятие «теплоты разрядки», которое должно исполь-зоваться в этих работах. Из закона сохранения энергии следует, что при вычислен энергии активации путем построения поверхностей потенциальной энергии нулевые к лебательные уровни конечных и начальных веществ должны быть расположены од над другим на «расстоянии» ΔE_0 (изменение внутренней энергии процесса при абсолю ном нуле температуры), если скорость выражена в единицах концентрации, или на Δ (изменение теплосодержания при $T = 0$), если скорость выражена в единицах дав ния. Эта величина и является важной для нас «теплотой разрядки». В интересующ нас случае разрядки до гидрида металла величины ΔE_0 и ΔH_0 равны, так как проце не сопровождается изменением объема системы. В химической кинетике иногда вмес ΔE_0 или ΔH_0 приближенно используют значения, соответствующие комнатной те пературе, но при этом всегда нужно иметь в виду вносимую этим неточность и не и пользовать ΔH вместо ΔH_0, если рассматриваются эффекты, величина которых то же порядка, что и $T\Delta S$. Именно неучетом последнего обстоятельства и вызвано поя ление ошибочных работ М. И. Темкина [4, 7], подвергнутых критике в нашей стат [1]. Оставив пока дальнейшее обсуждение этого вопроса (см. ниже), займемся сейч нахождением абсолютной величины изменения теплосодержания в обычных условия так как и по этому вопросу в статье [5] допущены неверные суждения.

В нашей работе [1] было показано, что если общий процесс разрядки иона гидр ксония

$$H_3O^+_{(\text{раствор})} + e\text{Me} = \frac{1}{2} H_{2\,(\text{газ})} + H_2O + \text{Me} \qquad (1)$$

записать в виде последовательности стадий

$$H_3O^+ + e\text{Me} = \text{MeH} + H_2O, \qquad (2)$$

$$\text{MeH} = \text{Me} + \frac{1}{2} H_2, \qquad (3)$$

то интересующая нас величина изменения теплосодержания при реакции (2) для об ратимого процесса может быть найдена из уравнения

$$\Delta H_2' = F\varphi_{\text{обр}} - \lambda - q, \qquad (4)$$

а для необратимого

$$\Delta H_2 = F\varphi_{\text{обр}} - \lambda - q - F\eta = F\varphi - \lambda - q, \qquad (5)$$

где φ — абсолютный потенциал электрода (разность Гальвани-потенциала на границ металл — раствор), $\eta = \varphi_{\text{обр}} - \varphi$, λ — термохимическая теплота адсорбции $^1/_2$ мол H_2 на металле, $q = -T\Delta S_1$, а ΔS_1 — изменение энтропии при реакции (1).

По утверждению М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5] это выражение не должн включать члена $F\varphi_{\text{обр}}$, так как он якобы выпадает при учете вольта-потенциала. В дей ствительности это не так, и наша формула (4) вполне правильна, независимо от учет вольта-потенциала, подробное рассмотрение которого в статье [5] является излишним так как в [1] при выводе уравнения (4) мы пользовались двумя циклами: Фаянса и Кобо зева, и могли бы учесть вольта-потенциалы в явном виде и не включать их в величину W, как это сделано в работе [1], ибо и вольта-потенциалы, и энергия гидратации про тона W выпадают из конечного результата. Можно дать и совершенно общий выво нашего уравнения (4). Поскольку вопрос о величине ΔH_2 весьма важен для дальнейше го обсуждения, приведем этот вывод.

Рассмотрим в общем виде величины ΔH, ΔZ и ΔS для процессов (1), (2), (3), отне ся нижние индексы к соответствующим реакциям. Тогда для суммарного процесса разрядки можно записать закон сохранения энергии в виде

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3. \qquad (6)$$

Если еще воспользоваться уравнением Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta H_1 = \Delta Z_1 - T\frac{\partial \Delta Z_1}{\partial T} = \Delta Z_1 + T\Delta S_1, \qquad (7)$$

где ΔZ_1 определяет работу обратимого процесса (а не условие равновесия $\Delta Z = 0$, как ошибочно полагают М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин [5]), то сразу легко найти интересующую нас величину ΔH_2 из уравнений (6) и (7)

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = \Delta Z_1 + T\Delta S_1 - \Delta H_3. \qquad (8)$$

Подчеркнем, что для получения этого результата мы пользовались только самыми общими законами термодинамики, и тем не менее мы уже доказали правильность (4), так как (8) в него переходит при учете следующих тождественных определений величин

$$T\Delta S_1 \equiv -q, \quad \Delta_3 H \equiv \lambda, \qquad (9)$$

$$\Delta Z_1 = F\varphi_{\text{обр}}. \qquad (10)$$

Отметим, что уравнение (10) является термодинамическим определением абсолютного потенциала и не зависит от условности в определении электрохимического знака потенциала.

Для электрохимического процесса, теплота которого зависит от потенциала, отличием необратимого процесса является увеличение его термохимической теплоты на $F\eta$ или теплосодержания на $-F\eta$. Отсюда видно, что в общем случае изменение теплосодержания описывается выведенным нами соотношением (5).

Наш вывод оперирует с «полными» термодинамическими функциями и не зависит от упомянутого М. И. Темкиным разделения на «обычную» и «электрохимическую» части. Об ошибочности рассмотрения М. И. Темкиным электрохимических потенциалов и причине отличия его выражения для теплоты на $F\varphi_0$ (см. ниже)

Так как в выражения (4) и (5) входят абсолютные потенциалы, различные для различных металлов, то при замене одного металла на другой «теплота» разрядки до гидрида изменится не только за счет изменения энергии связи с водородом λ, но и за счет работы выхода электронов из металла φ_e, ибо на эту величину отличаются абсолютные потенциалы

$$-\Delta\varphi^0 = \Delta\varphi_e.$$

Таким образом, построение Хориути и Поляни, исходящее из того, что при переходе от одного катода к другому «теплота» меняется только на величину $\Delta\lambda$, неправильно, и, как показано в нашей работе [1], методом Хориути и Поляни не может быть доказано уравнение Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [9], которое может быть представлено в виде:

$$\eta = \text{const}' - \lambda \quad \text{при} \quad i = \text{const}. \tag{11}$$

В работе [5] М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин также не учли, что термодинамические функции ΔH_2 и ΔZ_{11} определяются абсолютными потенциалами, а не потенциалами, измеренными по отношению к электроду сравнения, и в связи с этим не заметили влияния контактной разности потенциалов на взаимное положение кривых в методе Хориути и Поляни. Именно с этим связана неубедительность приведенной в [5] трактовки «теплоты» разрядки с учетом вольта—потенциала.

Так как в данной работе для вывода уравнения (4), опровергающего точку зрения М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина, мы пользовались только законом сохранения энергии и уравнением Гиббса— Гельмгольца в самом общем их виде, то, не отрицая справедливости этих положений, остается лишь признать неправильность позиции М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина по данному вопросу.

ОБ ИЗПОЛЬЗОВАНИИ УРАВНЕНИЯ БРЕНСТЕДА В ТЕОРИИ ЗАМЕДЛЕННОГО РАЗРЯДА

В нашей работе [1] показано, что ни методом Хориути и Поляни, ни при использовании уравнения Бренстеда нельзя получить характерного для случая равновесной разрядки уравнения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова:

$$\Delta a = -\Delta\lambda \tag{12}$$

(a — постоянная в уравнении Тафеля), и что термодинамическая ошибка, допущенная А. Н. Фрумкиным в работе [3], состоит в замене потенциала на перенапряжение при записи константы равновесия разрядки (2). В статье [5] утверждается, что если взять указанное нами выражение для константы равновесия разрядки:

$$K_B = \text{const}_4' \cdot e^{-\varphi F/RT} e^{\lambda F/RT} \tag{13}$$

(λ — выражено в вольтах), то на этом пути можно вывести как соотношения теории замедленного разряда, так и уравнение Н. И. Кобозева и Н. Н. Некрасова. Это неверно. Если соотношения теории замедленного разряда действительно получаются, так как уравнение Бренстеда может быть интерпретировано на языке потенциальных кривых, то уравнения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова без термодинамической ошибки вывести не удается. А. Н. Фрумкин [5] принимает, что «при изменении природы металла перенапряжение и потенциал меняются на одинаковую величину», т. е. что потенциал в уравнении (13) имеет смысл потенциала, измеренного относительно электрода сравнения. Легко показать, что потенциал в уравнении (13) имеет смысл абсолютного потенциала и при изменении природы металла изменяется на величину контактной разности, а цитированное выражение А. Н. Фрумкина является термодинамической ошибкой. Действительно, известно, что для любого процесса константа равновесия определяется соотношением, которое для интересующего нас процесса (2) имеет вид

$$K_B = -RT \ln \Delta Z_2^0.$$

Но из нашего вывода очевидно, что $\Delta Z_2^0 = \Delta Z_1^0 - \Delta Z_3^0 = F\varphi_{\text{абс}} - \overline{\lambda}$, где потенциал $\varphi_{\text{абс}}$ определен по уравнению (10), т. е. является абсолютным потенциалом.

Тогда при замене металла в уравнении (13) изменится не только λ, но и φ, и в рамк теории, не принимающей равновесия разрядки, не должно соблюдаться уравнен Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова. Вопреки мнению А. Н. Фрумкина в рамках теор замедленного разряда должно соблюдаться не уравнение Н. И. Кобозева и Н. И. Не расова, а выведенное нами соотношение $\Delta a = -\Delta\lambda + \Delta\varphi_e$. Именно этим, а не ра личием свойств адсорбционного и объемного гидридов нужно объяснять упомянутое [5] отклонение в ряде случаев данных опыта от значений, вычисленных по уравнени Кобозева и Н. И. Некрасова.

Здесь мы хотим также указать на противоречие в высказываниях А. Н. Фру кина по теории потенциалов нулевого заряда и по перенапряжению, так как в перв работах принимается различие абсолютных потенциалов на величину контактной ра ности потенциалов, а в последующих оно не учитывается. Мы считаем, что «опроверж ние» наших результатов, полученное таким способом, а также путем нарушения зак нов термодинамики, не является доказательным.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ПРИ ЭЛЕМЕНТАРНОМ АКТЕ РАЗРЯДА ИОНА ВОДОРОДА

Выше мы нашли точное выражение для величины ΔH_2 при разряде иона во дорода. Однако здесь мы вынуждены опять вернуться к тому же вопросу, так как статье ([5], стр. 1518) содержится ряд термодинамически совершенно неверны суждений, на которых мы не можем не остановиться.

Основная идея, при помощи которой в статье ([5], стр. 1518) М. И. Темкин А. Н. Фрумкин доказывают правильность уравнения М. И. Темкина:

$$\Delta H = -\lambda - q - F\eta, \qquad (14$$

состоит в том, что в уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta H = \Delta Z + T\Delta S$$

вместо работы обратимого процесса—ΔZ_1 ими подставляется условие равновесия $\Delta Z =$ (!?). [См. уравнения (21), (22) и (24) цитированной работы.] Подобная операция, конеч но, позволяет исключить абсолютный потенциал из искомого выражения для изменени теплосодержания, но достигается это только за счет ошибки, так как ΔZ_1 и $\Delta Z =$ (только выражаются сходными символами, но относятся к совершенно различным вели чинам. Напомним, что смысл уравнения Гиббса — Гельмгольца состоит в нахождени изменения энергии обратимого процесса по его обратимой работе — ΔZ_1 и ее темпе ратурному коэффициенту (дающему обратимое тепло), так что ошибочность замены рабо ты—ΔZ_1 на условия равновесия $\Delta Z=0$ является очевидной. Если принять точку зрения М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина, то окажется, что изменение энергии любого обра тимого процесса равно его обратимому теплу, тогда как еще со времен Гельмгольца было ясно, что сюда должна быть добавлена работа, которая в сумме с обратимым теп лом и составляет изменение энергии обратимого процесса. Здесь М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин игнорируют известное положение о том, что обратимый электрохи мический процесс нельзя провести без затраты или получения работы.

Также только недоумение может вызвать содержащийся в работе [5] аргумент, что электрическую энергию не нужно учитывать, ибо она выделяется в проводах про странственно разделенно от обратимого тепла. Это рассуждение основано на недо разумении, так как нас интересует вопрос об изменении энергии при элементарных актах, а не то, где мы используем ее некоторые макроскопически упорядоченные слага емые при работе элемента. Изменение энергии при элементарных процессах на межфазо вых границах обуславливает как теплоту, так и работу электрической цепи, и для их нахождения нужно численно суммировать обратимое тепло и работу, независимо от того, где мы их измеряем. Тот факт, что для реального элемента необходимо учитывать, по крайней мере, три элементарных акта (две границы с раствором и одну между ме таллами), ничего не меняет, так как все входящие сюда величины являются адди тивными.

Мы здесь не рассматриваем громоздкого и также неверного изложения теории электрохимических потенциалов Гуггенгейма в статье [5], так как оно полностью осно вано на той же ошибке, связанной с путаницей величины ΔZ_1 и условия равновесия $\Delta Z = 0$, что, конечно, приводит к неправильности полученных оттуда следствий.

В заключение укажем лишь на неправильность рассмотрения работы гальваниче ского элемента в статье М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5]. В работе ([5], стр. 1521) указано, что если для элемента приравнять обратимое тепло изменению теплосодержа ния, то получатся явно неприемлемые результаты. Это действительно верно. Но там также указывается, что подобная операция соответствует нашим взглядам. Это уже совершенно неверно, так как в работе [1] «теплота разрядки» совершенно недвусмы сленно отождествлялась нами с величиной ΔH, а не с обратимым теплом $T\Delta S$, о котором речь шла только в работах М. И. Темкина [4, 7], за что они и были подвергнуты кри тике в статье [1].

Таким образом, соответствующие критические замечания в [5] в наш адрес основанные либо на недоразумении, связанном с неправильным использованием термодинамических величин, либо с искажением нашей точки зрения, и, следовательно, не относятся к разбору действительного содержания нашей работы [1].

О ВЫЧИСЛЕНИИ ВЕЛИЧИНЫ α

В работе [1] нами показано, что, вопреки общепринятому мнению, ни методом Хориути и Поляни, ни в предположении, что активный комплекс расположен в середине двойного слоя, нельзя доказать, что при широком варьировании природы металла и плотности тока должно соблюдаться условие $\alpha = 0{,}5$. Кроме того, нами показано, что если активный комплекс расположен в середине двойного слоя, то при учете кулоновской энергии в форме энергии взаимодействия точечных зарядов мы должны вместо $\alpha = 0{,}5$ получить $\alpha = 1$. В статье [5] утверждается, что при использовании для кулоновской энергии формулы плоского конденсатора вместо $\alpha = 1$ должно получиться $\alpha = 0{,}5$. Это не так. Из обычного рассмотрения потенциальных кривых (см., например, [8]) условие $\alpha = 0{,}5$ получается вообще без учета влияния кулоновской энергии на потенциальную кривую при отрыве протона от H_3O^+ при равном наклоне потенциальных кривых. Для активного комплекса, расположенного в середине двойного слоя, наша кулоновская поправка вдвое отличается от вычисленной для плоского конденсатора, которая и приводит к $\alpha \sim 0{,}75$.

В действительности, ту или другую формулу для кулоновской энергии нужно брать в зависимости от среднего расстояния между одноименными и разноименными зарядами: при малой концентрации ионов в двойном слое — использованную нами, а при большой — формулу для плоского конденсатора, так что истинные результаты должны приводить к значениям α, лежащим между 0,75 и 1. Таким образом, вопреки утверждению в [5], на этом пути не может быть обоснована теория замедленного разряда и доказана возможность общего соотношения $\alpha = 0{,}5$, что и утверждается в нашей статье [1].

ОБ ОШИБОЧНОСТИ РАБОТ М. И. ТЕМКИНА ПО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ И ИХ ОТНОШЕНИИ К РАБОТАМ АГАРА [10]

При чтении работы М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина (см. [5], стр. 1524) может создаться впечатление, что основным спорным моментом является вопрос о приоритете Агара или М. И. Темкина. В действительности мы ставили вопрос гораздо шире и показали, что работы М. И. Темкина [4, 7] принципиально неверны в своих основах, и из них нельзя извлечь никаких положительных результатов. Неправильность идеи, лежащей в основе работ М. И. Темкина, легко показать, и не оперируя с его ошибкой при вычислении ΔH для процесса разрядки. Приведем это доказательство.

В согласии с общепринятыми методами рассмотрения ([5], стр. 1522) признается, что для нахождения энергии активации методом потенциальных кривых их уровни нулевой энергии должны располагаться один над другим на величину теплового эффекта реакции при абсолютном нуле Q_0, но «приближенно» вместо этого берется значение теплового эффекта при комнатной температуре $Q_т$. В чем же различие между этими величинами? Как из нашей формулы (4), так и из принятой самим М. И. Темкиным ((11) в работе [5]) следует, что при абсолютном нуле пропадет слагаемое

$$q = -T\Delta S_1,$$

так что термодинамический смысл «приближения», по М. И. Темкину, состоит в необоснованном прибавлении к требуемой теорией величине Q_0 члена q. Если бы величина $T\Delta S_1$ не фигурировала в дальнейших расчетах, то это было бы приближенно допустимо, и так действительно иногда поступают при расчетах энергии активации. Но в дальнейшем, используя уравнение типа Агара, М. И. Темкин показывает, что для нахождения «реальной» энергии активации теплоту процесса как раз и нужно уменьшить на величину q, которая таким образом становится центральным пунктом всего доказательства. Легко видеть, что неопределенная без знания абсолютного потенциала величина q сокращается с таким же членом при использовании «приближенного» значения $Q_т$ и не сокращается при использовании требуемого теорией значения Q_0. Таким образом, «метод» М. И. Темкина состоит не в приближенном решении вопроса, а в полном искажении его смысла. Оказывается, что без знания абсолютного потенциала при точном решении вопроса нельзя использовать ни «реальной», ни «идеальной» энергии активации, а само уравнение М. И. Темкина является бесполезным, так как из него ничего не следует. Уравнения Агара и М. И. Темкина действительно не являются абсолютно идентичными, но только глубоко аналогичными, что признается нами и М. И. Темкиным в прежней работе [7] и что легко видеть из разбора статьи [5]. В отличие от бессодержательного уравнения М. И. Темкина, в более ранней работе Агара [10] выведено уравнение, оперирующее с измеримыми на опыте величинами, но из него также не следует возможности нахождения истинной энергии активации без знания абсолютного потенциала. Все это дало нам право характеризовать работы М. И. Темкина как «ошибочную графическую интерпретацию уравнения Агара». Мы продолжаем придерживаться той же точки зрения.

О ПРОБЛЕМЕ АБСОЛЮТНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Из приведенного рассмотрения термодинамических характеристик отдельного электрода видно, что термодинамический анализ свойств отдельного электрода при практическом расчете величин невозможен без знания абсолютного потенциала электрода. Это, конечно, не мешает термодинамическому анализу гальванического элемента в целом, так как э. д. с. цепи определена вполне однозначно. Однако в электрохимической кинетике рассмотрение свойств отдельного электрода является основной задачей. В связи с этим проблема абсолютного потенциала является центральной проблемой электрохимической кинетики. Школа А. Н. Фрумкина придерживается иного мнения. В длинной цепи работ, завершенных работами М. И. Темкина [4,7], доказывается,что проблема абсолютного потенциала теряет свое значение в электрохимии,и ее задачи практически решаются в теории нулевого заряда. Вопросы, затронутые в нашей дискуссии, как нам кажется, являются существенными и при оценке роли абсолютного потенциала в электрохимии. Выше нами показано, что без знания абсолютного потенциала невозможно из опытных данных точно определить основную кинетическую характеристику процесса — ее энергию активации, ибо «идеальная» энергия активации, необходимая при кинетических расчетах, по своему определению требует знания абсолютного потенциала,

$$W_{\text{ид}} = RT^2\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\varphi}, \tag{15}$$

а так называемая «реальная» энергия активации:

$$W_{\text{реальн}} = RT^2\left(\frac{\partial \ln i}{\partial T}\right)_{\eta},$$

не может быть сопоставлена с данными кинетических расчетов, так как при правильном проведении построения, проводимого Темкиным, для ее использования нужно знать и величину абсолютного потенциала, и его температурный коэффициент, так как слагаемое

$$T\Delta S_1 = -FT\frac{\partial \varphi_{\text{равн}}}{\partial T}$$

не выпадает из конечных результатов. Этим еще раз иллюстрируется ненужность предлагаемой М. И. Темкиным [4,7] операции: она ничего не позволяет сделать без знания абсолютного потенциала и становится излишней при решении это проблемы, так как тогда проще всего воспользоваться прямо энергией активации, вычисленной по уравнению (15).

Таким образом сейчас при составлении теоретического выражения для константы скорости электрохимического процесса мы не имеем возможности* оперировать с измеримыми на опыте величинами, так как ряд входящих сюда основных переменных

$$\varkappa\frac{kTe}{h}\exp\left\{-\frac{\Delta H_2^{**}}{RT}\right\}e^{\Delta S^{**}/R}$$

без знания φ, не могут быть определены.

Таким образом, до решения проблемы абсолютного потенциала электрохимическая кинетика во многих своих задачах вынуждена находиться на начальной ступени всякого кинетического рассмотрения и ограничиваться задачами формальной кинетики. В этом смысле проблема абсолютного потенциала является одной из центральных в электрохимической кинетике.

В настоящей статье произведен детальный разбор всех возражений М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5] против нашей критической статьи [1]. Можно дать следующее заключение по поводу каждого раздела статьи [5].

1. Показано, что при рассмотрении основного кинетического уравнения теории замедленного разряда неправильность позиции А. Н. Фрумкина состоит в игнорировании известного положения химической кинетики о том, что отыскание одного только формального кинетического уравнения еще не доказывает механизма процесса.

2. Показано, что выведенное в нашей работе [1] выражение для теплоты разряда иона водорода до гидрида металла может быть получено в самых общих предположениях и не зависит от рассмотренного в статье [5] вольта-потенциала.

---

* Укажем, кстати, на произвольную трактовку в работах Темкина вопроса об энтропии активации. Им сделано недопустимое предположение об одинаковом значении трансляционной энтропии H_3O^+ в объеме раствора и активном комплексе (точнее, таков термодинамический смысл его допущений), приводящее к иллюзорной возможности обойти трудности, связанные с проблемой абсолютного потенциала.

3. Показано, что ни методом Хориути и Поляни, ни при использовании уравнения Бренстеда не может быть получено уравнение Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова $\Delta a = -\Delta\lambda$, а вопреки А. Н. Фрумкину в случае предельно необратимой разрядки приближенно должно соблюдаться выведенное нами соотношение $\Delta a = -\Delta\lambda + \Delta\varphi_e$. Ошибка А. Н. Фрумкина состоит в неправильном толковании потенциала, входящего в выражения для константы равновесия разрядки как потенциала измеренного относительно электрода сравнения, тогда как он является абсолютным потенциалом, зависящим от природы металла. На основании выведенного соотношения объяснено упомянутое в статье [5] отклонение от уравнения Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова.

4. Показано, что вывод формулы для изменения теплосодержания при разрядке иона водорода и рассмотрение электрохимических потенциалов в работе М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5] неверны, так как основываются на термодинамически недопустимой замене работы обратимого процесса в уравнении Гиббса—Гельмгольца условием равновесия $\Delta Z = 0$.

5. Показано, что, вопреки мнению А. Н. Фрумкина и М. И. Темкина, при учете кулоновской энергии по формуле для плоского конденсатора не получается условия $\alpha = 0{,}5$ и в наше утверждение о невозможности доказать таким способом $\alpha = 0{,}5$ и близости α к единице вносится мало существенных коррективов.

6. Рядом независимых способов показана ошибочность работ М. И. Темкина по электрохимической кинетике. Основной ошибкой «метода» М. И. Темкина является произвольное прибавление к величине Q_0 слагаемого q, относительно которого потом доказывается, что его нужно вычесть, и таким образом оно «сокращается». При правильном проведении рассуждения эти величины не сокращаются и без знания абсолютного потенциала нельзя из опытных данных определить истинную энергию активации процесса, а работы М. И. Темкина оказываются совершенно неправильными как по своей идее, так и во всех деталях расчетов.

7. Показано, что мнение А. М. Фрумкина и его школы о незначительной роли проблемы абсолютного потенциала в электрохимии неправильно, так как без знания абсолютного потенциала во многих областях невозможно развитие электрохимической кинетики вне задач формальной кинетики.

Статья М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5] заканчивается утверждением, что детальный разбор работы [1] показывает ее полную несостоятельность. Здесь теми же словами мы вынуждены оценить саму работу [5]. Естественно, возникает вопрос: почему как в общих оценках, так и в деталях выводов М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин, с одной стороны и мы —с другой,легко приходим к прямо противоположным заключениям? Нам кажется, что это объясняется ошибочностью термодинамической позиции М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина (см. в [5], стр. 1514, 1524). Именно в этом случае неверность исходной точки зрения вызывает многочисленные и взаимосвязанные ошибки в дальнейшем.

И действительно, в основе большинства вопросов, поднятых в нашей дискуссии, как бы далеки они ни были на первый взгляд, лежит чисто термодинамическое разногласие в определении энергии разрядки иона водорода. Если в согласии с нашим утверждением она включает член, зависящий от абсолютного потенциала, то неверными оказываются и защищаемые А. Н. Фрумкиным построения Хориути и Поляни, и вывод А. Н. Фрумкиным соотношений теории замедленного разряда из уравнений Бренстеда, и ряд работ М. И. Темкина по электрохимической кинетике и многие другие, затронутые в этой дискуссии вопросы. Так как для обоснования своей точки зрения мы пользовались только законами термодинамики в самой общей форме, то мы считаем ошибочной всю работу М. И. Темкина и А. Н. Фрумкина [5], так как для ее обоснования пришлось бы изменить основные законы термодинамики.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 7.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. М. Полторак, Журн. физ. химии, 28, 1845, 1954.
2. I. Horiuti a. M. Polanyi, Acta phys.-chim. URSS, 2, 505, 1935.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 26, 1854, 1952.
4. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 22, 1081, 1948.
5. М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 29, 1513, 1955.
6. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, ОНТИ, 1937.
7. М. И. Темкин, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 181.
8. N. I. Koboseff, N. I. Necrasoff, Zs. Electrochem., 36, 529, 1930.
9. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. И. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ
10. Agar, Disc. Far. Soc., 1, 81, Electr. Processes, 1947.

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ В. П. СКРИПОВА И В. К. СЕМЕНЧЕНКО «ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИ

V. О МАКСИМУМЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ» [1]

И. Р. Кричевский

В связи с имеющейся в статье [1] критикой взглядов И. Р. Кричевского на су ность критических явлений, автор этих строк считает необходимым сделать несколь замечаний. Автор надеется, что к моменту опубликования этого ответа В. П. Ск пов и В. К. Семенченко будут уже знакомы не только с одной работой автора [цитируемой в их статье, но и с работой [3], опубликованной за 5 месяцев до сд В. П. Скриповым и В. К. Семенченко статьи в редакцию, с работами [4, 5], опуб кованными почти одновременно со статьей В. П. Скрипова и В. К. Семенченко, и, конец, с работами [6,7], опубликованными после ее появления.

При пересечении пограничной кривой состав — температура на кривых теплосоде жание — температура ($H - T$) и объем—температура (V—T) появляется перелом. Сле вательно, значение производной $(\partial H/\partial T)_p = C_p$ $\{(\partial V/\partial T)_p\}$ меняется скачком при пере чении пограничной кривой. Причина такого явления уже давно была ясна. При подходе какой-нибудь точке пограничной кривой из двухфазной области теплосодержание (объе изменяется не только вследствие изменения температуры, но и из-за перераспределен компонентов между фазами, вызываемого изменением температуры. Если же подходи к прежней точке пограничной кривой со стороны однофазной области, то изменен теплосодержания (объема) связано только с изменением температуры. Поэтому зав симость теплосодержания (объема) от температуры различна в гомогенной и гетер генной областях, чему и обязан своим появлением перелом на кривой $H - T$ ($V - T$ в точке пересечения пограничной кривой, соответственно скачок значения производно $(\partial H/\partial T)_p$ $\{(\partial V/\partial T)_p\}$.

В свете изложенного теплоемкость системы триэтиламин—вода, содержащей, напри мер, 17,4 вес. % Et_3N, должна изобразиться кривыми A рис. 1. Левая кривая — тепл емкость однофазной системы, правая — двухфазной системы. Скачок приходится в температуру пересечения пограничной кривой. По мнению же В. П. Скрипова В. К. Семенченко (свое мнение они не обосновывают), при переходе из однофазно системы в двухфазную теплоемкость должна меняться непрерывно (кривая B рис. 1

Перелом кривой $H - T$ ($V - T$), соответственно скачок значения производно $(\partial H/\partial T)_p$ $\{(\partial V/\partial T)_p\}$, является тривиальным, хорошо известным следствием из терм динамики фазовых равновесий, настолько хорошо известным, что уже давно, напри мер, по перелому на кривой объем — давление при постоянной температуре опред лили местоположение пограничной кривой равновесия жидкость — пар в одн и двухкомпонентных системах. Специальному разбору необходимо был однако, подвергнуть вопрос о пересечении пограничной кривой в критической точк

В критической точке изменение теплосодержания (объема), связанное с пер распределением компонентов между фазами, в пересчете на моль перераспределяю щегося компонента равно нулю. Поэтому, на первый взгляд, может показаться, чт при пересечении пограничной кривой в критической точке на кривой $H - T$ ($V - T$ не будет перелома, а значит, не будет и скачка в значении производной $(\partial H/\partial T)_p$ $\cdot\{(\partial V/\partial T)_p\}$. Но в критической точке бесконечно малое изменение температуры вызы вает бесконечно большое (при пересчете на один градус) перераспределение компо нентов между фазами. Произведение из бесконечно малого изменения теплосодержа ния (объема) на бесконечно большое перераспределение будет неопределенностью может иметь различные значения в зависимости от связи между изменением темпе ратуры и перераспределением компонентов между фазами, т. е. в зависимости о формы пограничной кривой состав — температура. Если эта кривая вблизи критич ской точки является параболой второй степени, то скачок $(\partial H/\partial T)_p$ $\{(\partial V/\partial T)_p\}$ пр пересечении пограничной кривой в критической точке имеет конечное значение [2,8 Имеющиеся экспериментальные данные указывают на конечное значение скачка пр изводной $(\partial H/\partial T)_p$ $\{(\partial V/\partial T)_p\}$ в критической точке. Поэтому разбор вопроса о друг возможных значениях скачка можно здесь опустить [2, 7, 8].

Теплоемкость системы триэтиламин — вода критического состава изображается кривыми *А* рис. 2: левая кривая — теплоемкость однофазной системы, правая — теплоемкость двухфазной системы. Скачок приходится на критическую температуру, при которой и пересекается пограничная кривая. Точки *а* и *б* обязаны своим происхождением недостаточной точности измерений. По мнению же В. П. Скрипова и В. К. Семенченко, при пересечении пограничной кривой в критической точке теплоемкость должна меняться непрерывно (кривая *Б* рис. 2). Такой взгляд задолго до появления первых работ В. К. Семенченко по теории обобщенных критических явлений высказали канадские исследователи [9]. Они измерили зависимость теплоемкости C_V этилена от температуры в одно- и двухфазной областях (жидкость — пар) при критической плотности и сочли, что при пересечении пограничной кривой теплоемкость меняется не скачком, а лишь резко, но непрерывно возрастает. Такого же ошибочного взгляда придерживаются и голландские

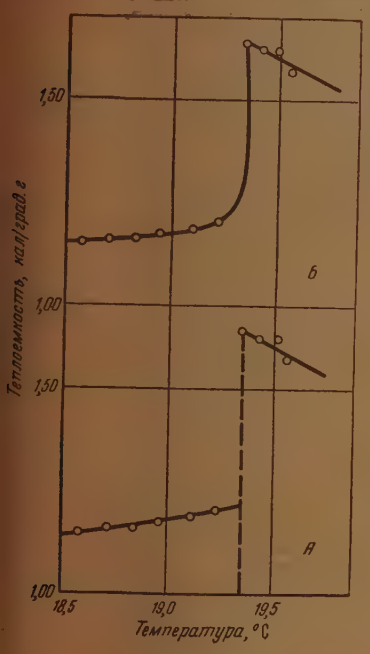


Рис. 1

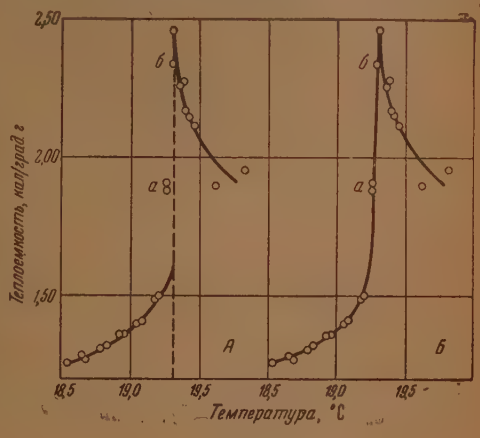


Рис. 2

Рис. 1. Теплоемкость системы вода — триэтиламин с 17,4 вес. % Et_3N. *А* — по автору; *Б* — по В. П. Скрипову и В. К. Семенченко

Рис. 2. Теплоемкость системы вода — триэтиламин критического состава. *А* — по автору; *Б* — по В. П. Скрипову и В. К. Семенченко

исследователи [10], измерившие C_V, двуокиси углерода при различных плотностях, в том числе и близкой к критической, в одно- и двухфазной областях (жидкость — пар) в зависимости от температуры.

Разбор экспериментальных данных канадских и голландских исследователей, проведенный в [7], показал, что эти данные при правильной их трактовке подтверждают точку зрения автора данного письма на сущность критических явлений.

Прямым экспериментом невозможно установить, появляется ли перелом на кривой $H - T(V - T)$ в точке пересечения пограничной кривой, или же эта кривая только резко, но непрерывно меняет свою кривизну вблизи пограничной кривой. Так как нельзя одновременно наблюдать систему в обоих ее состояниях, одно- и двухфазном, то между температурами наблюдения системы в одно- и двухфазной областях, по необходимости, должен быть разрыв. Этот разрыв будет тем меньше, чем с большей точностью измеряется температура.

При дилатометрических измерениях системы триэтиламин — вода [5, 6] измерения объемов производили при температурах, отличавшихся от температуры пограничной кривой меньше, чем на 0,01° С. Перелом на кривой $V - T$ наблюдался в высшей степени отчетливо как вдали от критической точки, так и вблизи нее (см. [5] рис 1). Форма кривых $V - T$, выпуклая к оси температур в однофазной области и вогнутая к этой оси в двухфазной области, делает к тому же маловероятным непрерывный ход кривых $V - T$. Для осуществления такой непрерывности одна из кривых $V - T$ должна изменить знак кривизны на протяжении, меньшем чем 0,01° С. Экспериментальные же данные не дают даже намека на возможность изменения знака кривизны.

Самым убедительным доказательством того, что и при пересечении пограничной кривой в критической точке происходит скачок C_p $\{(\partial V/\partial T)_p\}$, является совпадение

экспериментальных данных с вычисленными согласно классической теории кри ческих явлений.

Первое подтверждение справедливости выведенных автором уравнений было д на примере системы вода — фенол [3], когда было измерено значение скачка $(\partial V/\partial$ при пересечении пограничной кривой в критической точке и вычислено значение ск ка теплоемкости в этой же точке. Скачок теплоемкости оказался равным 0,035 кал/гра. По данным (полученным без перемешивания!) К. Г. Хомякова, В. А. Холлер и М Некрашевича [11], скачок C_p в критической точке этой системы равен ~ 1 кал/гра. Х. И. Амирханов и И. Г. Гурвич [12], естественно, не могли обнаружить (при пе мешивании) скачка теплоемкости в критической точке для системы вода — фен так как погрешность измерений составляла 0,05—0,07 кал/град·г. В своей следую работе Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. В. Матизен [13] уточнили методику из рений и в полном согласии с вычислениями [3] нашли, что значение скачка тепло кости в критической точке равно 0,04 кал/град·г.

Повторное подтверждение справедливости выведенных уравнений было дано примере системы вода — триэтиламин [5], когда было измерено значение скачка $(\partial V/\partial$ в критической точке и вычислено, что значение скачка теплоемкости в этой же то равно ~ 1 кал/град·г. Это значение вполне удовлетворительно совпадает с данны В. П. Скрипова и В. К. Семенченко [1] и с данными американских исследова лей [14].

В теории обобщенных критических явлений делается утверждение, не вытекающее классической теории критических явлений. Утверждение это состоит в том, что з чения C_p/T, $(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial V/\partial p)_T$ и т. д. проходят через экстремум в критичес точке. В качестве обоснования этого утверждения В. П. Скрипов и В. К. Семенче указывают [1], что в критической точке $C_p/T = \infty$. Но последнее уравнение сп ведливо только для критической точки, заканчивающей равновесие жидкость — па однокомпонентной системе. В критической точке двух- или многоком нентной системы C_p/T не превращается в бесконечность. В. П. Скрипов и В. К. С менченко могут в этом убедиться хотя бы на примере своих же собственных эксп риментальных данных для C_p.

Утверждение, не вытекающее из классической теории критических явлений, оп вергается, по крайней мере, как общий случай, экспериментальными данными. Зн чение $(\partial V/\partial T)_p$ для системы вода — триэтиламин не проходит через экстремум критической точке (см. [5], рис. 4). Значение c_V для двуокиси углерода тоже проходит через экстремум в критической точке [10,7].

В [7] было показано, что в общем случае значения C_p и $(\partial V/\partial T)_p$ не должны пр ходить через экстремум в критической точке. Данные В. П. Скрипова и В. К. Семе менченко недостаточно точны, чтобы можно было однозначно решить, является ли систем вода — триэтиламин тем исключительным случаем, когда C_p проходит через экстр мум в критической точке. Есть все основания считать, что в опытах В. П. Скрипова В. К. Семенченко система не достигала равновесия. Кривая состав — температур построенная В. П. Скриповым и В. К. Семенченко по максимумам теплоемкост является совершенно невероятной (если ее рассматривать как равновесную) с двум температурными минимумами и одним температурным максимумом (см. [15] рис. 3 Если же по данным В. П. Скрипова и В. К. Семенченко построить нормальную кр вую состав — температура, то состав критической фазы окажется иным, чем п определении по температуре исчезновения мениска: 27 вес.% Et_3N вместо 34 вес.% определенных по методу исчезновения мениска [1].

Без перемешивания невозможно достигнуть полного равновесия между фаза и вдали от критической точки, а вблизи нее и подавно. Предсказание Д. П. Коновало [16], сделанное им еще в 1903 г., о крайне малой скорости диффузии вблизи кр тической точки двойных систем, недавно было полностью подтверждено опытом [4

По мнению В. П. Скрипова и В. К. Семенченко, максимум (т. е. скачок) об зан своим происхождением взаимному диспергированию фаз. Но если такое диспе гирование действительно наблюдается в критической области, то оно отсутствует вд ли от нее. Тогда по каким причинам появляется скачок теплоемкости (максимум, терминологии В. П. Скрипова и В. К. Семенченко) при пересечении пограничн кривой вдали от критической области, например, при концентрации 14 вес. % Et_3

В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, полемизируя с автором, правильно указ вают, что при оценке влияния поверхностных явлений на значение C_p следует уч тывать не само поверхностное натяжение, но производную от поверхностного натяж ния по температуре. Однако в [7] было доказано, что не только поверхностное натяж ние, но и производная от поверхностного натяжения по температуре превращают в нуль в критической точке. Поэтому возражение В. П. Скрипова и В. К. Семенчен в результате все же является несостоятельным.

Совпадение экспериментальных данных, полученных для скачков C_p и $(\partial V/\partial T)$ с вычисленными по уравнениям, выведенным без всякого учета поверхностных явл ний, служит лучшим доказательством того, что эти явления играют, если не ничто ную, то во всяком случае второстепенную роль в термодинамике критических явлени

В. П. Скрипов и В. К. Семенченко указывают, что они наблюдали структурные изменения в растворах, явления гистерезиса, кривую состав — температура с двумя температурными минимумами и одним температурным максимумом.

При исследованиях равновесия жидкость — пар в системе двуокись серы — двуокись углерода Пикте наблюдал присутствие трех жидких фаз и одной парообразной [17]. Вроблевский наблюдал две жидкие фазы в системе двуокись углерода — воздух [17]. Но все стало получаться совершенно иначе после того, как в 1892 г. Куэнен применил электромагнитную мешалку для перемешивания системы [17]. При дилатометрическом исследовании системы вода — триэтиламин [5, 6] (при перемешивании!) исчезли структурные изменения, явления гистерезиса, один из температурных минимумов, температурный максимум, и остался на равновесной кривой один только температурный минимум, как это и должно было быть.

Дилатометрические измерения систем вода — фенол [3, 6] и вода — триэтиламин [5, 6], проведенные с погрешностью $1 \cdot 10^{-5}$ см^3/г (при перемешивании!), показали полное отсутствие какого-либо гистерезиса. К пограничной кривой подходили как из однофазной области, так и из двухфазной. Систему многократно нагревали и охлаждали. Опыты повторяли без разгрузки дилатометра в течение нескольких суток, и результаты воспроизводились в пределах указанной погрешности.

Экспериментальная методика (отсутствие перемешивания), которую применили В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, является возвратом к докуэненскому периоду со всеми его ошибками. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко пытаются даже доказать вред перемешивания. «От размешивания мы отказались по следующим соображениям:

а) Введение мешалки нарушает естественное развитие флуктуаций в системе и разделение на две фазы.

б) Тепло, выделяемое мешалкой, с приближением к критической температуре, значительно изменяется вследствие резкого возрастания вязкости.

в) Введение мешалки ухудшает герметичность калориметрического сосуда и создает возможность для значительного изменения состава смеси в течение серии опытов» [18].

Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. В. Матизен [13] получили правильное значение для скачка теплоемкости, применяя перемешивание, а К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич [11] получили совершенно ошибочное значение для скачка теплоемкости, не применяя перемешивания.

При дилатометрических исследованиях [3, 5, 6] значение объема системы как в одно-, так и в двухфазной областях совершенно не зависело от того, производился ли замер при вращающейся мешалке или после ее остановки. Таким образом, перемешивание, вопреки утверждению В. П. Скрипова и В. К. Семенченко, нисколько не нарушило «естественного развития флуктуаций в системе».

Лишены также основания опасения В. П. Скрипова и В. К. Семенченко, высказанные ими в пункте «б». Мощность, потребляемая лопастной мешалкой, при постоянном числе ее оборотов, пропорциональна (для ряда типов мешалки) вязкости жидкости в степени всего лишь 0,2 [19]. Поэтому даже при возрастании вязкости на 15%, как это наблюдается в системе вода — триэтиламин [20], потребляемая мешалкой мощность возрастает незначительно, всего лишь на 2,5%, а ведь тепло, выделяемое мешалкой, составляет лишь небольшую часть от тепла, выделяемого нагревателем.

Способы герметизации сосудов, в которых производится перемешивание, хорошо известны, и один из способов применен в работе [12].

В ряде случаев явления, которые В. П. Скрипов и В. К. Семенченко связывали с изменениями структуры, гистерезисом, обязаны своим происхождением и другим причинам, кроме отсутствия перемешивания. Система вода — триэтиламин очень чувствительна к загрязнениям, которые она может поглотить из воздуха, например, к двуокиси углерода [5,6]. Авторы [5] принуждены были выбросить целую серию опытов, в которых не была обеспечена защита системы вода — триэтиламин от воздуха лаборатории. По описанию же В. П. Скрипова и В. К. Семенченко нельзя установить, принимали ли они специальные меры для защиты системы вода — триэтиламин от соприкосновения с воздухом лаборатории.

Можно подвести итоги расхождения во взглядах. Максимумы C_p, $(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial V/\partial p)_T$ и т. д., о которых говорится в теории обобщенных критических явлений, в действительности будут скачками этих величин при пересечении пограничной кривой. Из классической теории критических явлений следует, что скачок C_p при пересечении пограничной кривой в критической точке всегда имеет положительное значение. Это подтверждено опытом. Классическая теория позволяет вычислить значения скачков C_p, $(\partial V/\partial T)_p$ — вычисления согласуются с экспериментальными данными. Классическая теория позволяет установить связь между значениями скачков C_p и $(\partial V/\partial T)_p$, что также подтверждено опытом.

Утверждение теории обобщенных критических явлений о максимуме максиморум C_p, $(\partial V/\partial T)_p$ и т. д. в критической точке не следует из классической теории и опровергается как общий случай опытом.

Производная от поверхностного натяжения по температуре равна в критической точке нулю, и, таким образом, отпадает возражение В. П. Скрипова и В. К. Семен-

ченко, выдвинутое ими против взглядов автора на второстепенную роль поверхностных явлений в термодинамике критических явлений.

Структурные изменения, гистерезис, пограничные кривые невероятной формы до тех пор будут наблюдаться В. П. Скриповым и В. К. Семенченко, пока они не начнут применять перемешивание при измерении термодинамических величин.

Поступила
16.V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Скрипов и В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 29, 174, 1955.
2. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.—Л., 1952.
3. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Левинзон, ДАН, 94, 509, 1954.
4. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц, ДАН 99, 113, 1954.
5. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц, ДАН, 100, 737, 1955.
6. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц, Журн. физ. химии, 29, 547, 1955.
7. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, 29, 1087, 1955.
8. И. Р. Кричевский, ДАН, 83 435, 1952.
9. D. B. Pall, J. W. Broughton a. O. Maass, Canad. Journ. Research., B16, 230, 1938; D. B. Pall a. O. Maass, Canad. Journ. Research., B16, 449, 1938.
10. A. Michels a. J. Strijland, Physica, 18, 613, 1952.
11. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич, Журн. физ. химии, 25, 1969, 1951.
12. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич, ДАН, 91, 221, 1953.
13. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич и Э. В. Матизен, ДАН 100, 735, 1955.
14. G. Jura, D. Fraga, G. Maki a. J. H. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., 39, 19, 1953.
15. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, ДАН, 85, 1325, 1952.
16. Д. П. Коновалов, Ann. d. Physik, [4] 10, 360, 1903.
17. Цитировано по F. Caubet, Zs. phys. Chem., 40, 257, 1902.
18. В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. химии, 25, 362, 1951.
19. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, Гос. научно-технич. изд. хим. лит., М.—Л., 1951, стр. 214—220.
20. В. К. Семенченко и Е. Л. Зорина, Журн. физ. химии, 26, 520, 1952.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ТЕОРИИ МИКРОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РОССИИ

Н. В. Мартинец

Исследование процессов на реальных микроэлементах представляет одну из важнейших задач современной науки о коррозии металлов. В литературе по истории учения о коррозии заслуга создания гипотезы местных элементов приписывается исключительно де-ла Риву (1830) [1]. В действительности же, он имел предшественников в лице русских физико-химиков. Как будет показано ниже, основы учения о микрогальванических процессах были заложены в нашей стране (1813).

Развитие представлений о коррозии металлов как электрохимической проблеме шло параллельно с накоплением знаний о гальванических элементах и явлениях электролиза. Уже первые работы в этой области (Риттер, В. В. Петров и др.) позволили установить связь между электрическими и химическими процессами, протекающими на поверхности раздела металл — электролит.

В этот ранний период истории электрохимии фундаментальные исследования электродных процессов были выполнены академиком В. В. Петровым (1761—1834). Для последующего развития учения о коррозии наиболее важны его опыты по выяснению особенностей анодных и катодных процессов, в частности, изучение анодного окисления железа, меди, цинка и других металлов. Как известно [2], В. В. Петрову принадлежит заслуга открытия явления пассивации электродов и доказательство роли окисных слоев в этом процессе. Об этих открытиях подробно сообщается во второй статье известного трактата В. В. Петрова (1803) ([3], стр. 29—52). В самом начале статьи сказано: «Поелику все, может быть, явления от Гальвани — Вольтовской жидкости суть следствия соединения кислотворного вещества (oxygenium), одной составной части всех кислот и атмосферного воздуха, с металлическими и другими окисляющимися телами..., то поверхности медных и цинковых кружков... скорее или медленнее превращаются в оксид... А чем большее количество сего оксида образуется на поверхности металлических кружков..., тем слабее становятся и самые действия батареи; так что иногда через несколько часов, а иногда по крайней мере через несколько суток они совершенно уже неприметны бывают». (Напомним, что батарея Петрова состояла из 4200 кружков; в качестве электролита применялся насыщенный раствор хлористого аммония.) Выяснив основную причину падения силы действия батареи, В. В. Петров изыскивает рациональные методы удаления «оксида и соли», стремясь получить «поверхности сколько возможно чистыми» ([3], стр. 32). (Помимо механической зачистки поверхностей, он применяет химические способы, из которых наилучшим, по его мнению, является травление разбавленной серной кислотой.)

Замечательно, что В. В. Петровым установлено влияние на протекание электродных процессов не только толстых слоев окислов и солей, но также и тонких окисных пленок. Об их образовании он судит по потускнению поверхности металла. Говоря о способах сохранения чистоты поверхности, он указывает «что чистые медные кружки должно вытирать сколько можно суше, и после содержать в сухом месте: поелику иначе они весьма скоро тускнут или начинают превращаться в оксид. Сия перемена еще скорее делается с медными чистыми кружками тогда, когда они перемешанные с цинковыми будут содержаться в сыром месте» ([3], стр. 41).

В. В. Петров отмечает, что все вышесказанное «выведено как из следствия самих Гальвани — Вольтовских опытов, так и из других с намерением деланных и верных опытов» ([3], стр. 42). Как мы видим, многочисленные специально поставленные эксперименты позволили В. В. Петрову объяснить сущность явления пассивации электродов в свете кислородной теории, созданной Лавуазье.

Прогрессивные электрохимические идеи, обоснованию и развитию которых были посвящены труды В. В. Петрова, получили широкую известность. Их распространению в России способствовало издание (1808) популярного учебника физики [4], в котором подробно описаны исследования В. В. Петрова в статье «О гальваническом электричестве».

Тогда же вопросом о роли электрохимических процессов в явлениях коррозии занимался коллега В. В. Петрова академик А. И. Шерер (1771—1824). Основы учения о коррозии металлов были включены А. И. Шерером в написанный им оригинальный

учебник химии (1808) [5], по которому велось преподавание в лучших учебных заведениях России: Медико-хирургической академии, Горном кадетском корпусе, Педагогическом институте *. Интересующий нас вопрос обсуждается в § 148. Указав, что металл может окисляться посредством кислорода, а также посредством воды, А. И. Шерер пишет: «на сем основывается ржа железа на сыром воздухе. Сие окисление в высокой температуре скоро, а в обыкновенной медлительно происходит». Далее подчеркивается, что «ежели положить в воду два кусочка разнородных металлов один возле другого, то окисляемый металл гораздо скорее окисляется, нежели, когда один лежит в воде». Эти положения иллюстрируются опытами. В одном из них (опыт № 189) изучается ржавление железа в воде, в условиях контакта с ртутью. Отмечается, что железные опилки быстро превращаются «в черный, а потом в желтый железный окисел, причем водотворный газ собирается (в колоколе) над ртутью». В последующем опыте (№190) выясняется влияние тока от вольтова столба из 50 элементов на железные или медные проволоки, погруженные в воду. Указывается, что проволока, соединенная с положительным полюсом, окисляется.

Как мы видим, принятая А. И. Шерером аргументация, достаточно убедительно раскрывает связь окислительных процессов с электрическим действием. Более того, им дана классификация явлений окисления металлов. Применяя современную нам терминологию, здесь различаются: А) химическая коррозия («посредством кислотворного газа»); Б) электрохимическая: а) контактная (опыт № 189), б) коррозия внешним током (опыт № 190). Попутно отметим, что сам термин «коррозия», применявшийся у нас М. В. Ломоносовым, в русской литературе XIX в. не привился.

Итак, еще в первое десятилетие прошлого века было обращено внимание на явления контактной коррозии. В этот же период возникли первые представления о роли микрогальванических процессов в явлениях окисления металлов. Они были развиты проф. химии Харьковского университета Ф. И. Гизе (1781—1821) в первом томе (1813) его капитального труда «Всеобщая химия для учащих и учащихся» [6]. Существенно заметить, что при составлении книги, как указывается в предисловии, Ф. И. Гизе пользовался не только данными о новейших открытиях, но и собственными опытами. В отличие от других, изданных в этот период руководств по химии как русских, так и иностранных, здесь весьма подробно и основательно рассмотрены вопросы электрохимии**.

Изложение теории микрогальванических процессов дается Ф. И. Гизе после обзора действия «простых гальванических цепей» (§ 99). В обоих случаях он исходит из положения, «что причина химических действий единственно содержится в действиях электричества». Далее (§ 100) Ф. И. Гизе утверждает, что «... окисление, совершающееся при электрическом действии гальванической цепи, где бы оно ни происходило, даже там, где, повидимому, нет условий для составления гальванической цепи, потребных везде, зависит первоначально от действий электрических». Как это делается ясным из дальнейшего, здесь имеются в виду микрогальванические цепи.

По мнению Ф. И. Гизе, «на поверхности окисляемого проводника (металла) может иметь место правильное существование противуположных электричеств одного подле другого». Он предлагает убедиться в этом так: «на гладкую выполированную цинковую плитку положи смоченные водою бумажки, окрашенные настойками растений..., например, куркумою, фернамбуком, ревенем, лакмусом, и обрати внимание на то, что в сем случае произойдет. Цвет... в некоторых местах изменится как бы от кислоты, в других как бы от щелочности, словом на поверхности цинка обнаруживается присутствие кислоты и щелочности в различных местах одной подле и меж другой; там, где видно присутствие кислоты..., цинк бывает окислен, где видно присутствие щелочности..., поверхность его остается столь же светлою и чистою, как и прежде. Открывающееся в сих важных опытах присутствие кислоты и щелочи, как мы после увидим, не оспоримо доказывает, что оба сии явления зависят от действия двух противуположных на поверхности цинка одно подле другого находящихся электричеств... Из сего следует, что гальванические цепи, или действия оных, могут быть и там, где, основываясь на обыкновенной теории (макрогальванических элементов — *Н. М.*), предполагать их не можно». ([6], стр. 269—270) (орфография оригинала сохранена; разрядка наша.—*Н. М*).

Таким образом, в описанных опытах мы впервые встречаемся с убедительным доказательством существования реальных микроэлементов на поверхности металла, находящегося в соприкосновении с электролитом; причем показано, что в результате работы этих микропар на анодных участках происходит окисление металла, а на катодных — металл сохраняется. Как известно, предложенный здесь индикаторный метод широко применяется и в современных исследованиях коррозионных процессов.

---

* Химия А. И. Шерера была напечатана значительным по тем временам тиражом — 1200 экз.

** Ф. И. Гизе в харьковский период деятельности (1804—1814) был избран членом-корр. Петербургской Академии наук (1809); с 1814 г. руководил кафедрой химии Дерптского (ныне Тартуского) университета. К числу его наиболее выдающихся учеников (1820) принадлежит Э. Х. Ленц (1804—1865).

Чтобы подтвердить электрохимический характер наблюдаемых явлений, Ф. И. Гизе рекомендует следующий опыт. Между цинковой и серебряной пластинками помещаются листки бумаги, окрашенной лакмусом (они разделены прокладкой из белой бумаги). В данном случае при замыкании цепи проволокой «вышесказанное действие произойдет гораздо скорее», причем кислая реакция «будет на всей поверхности цинка». Свои наблюдения за электрохимическим окислением цинка в нейтральной среде Ф. И. Гизе распространяет на процессы в различных растворах. Он говорит: «весьма вероятно, что при погружении например какого либо окисляемого проводника, т. е. металла, в насыщенную кислотою воду может произойти гальваническая цепь, или лучше сказать, множество гальванических цепей...» ([6], стр. 271).

Эту смелую гипотезу Ф. И. Гизе обосновывает наблюдениями за цинковой пластинкой, погруженной в сосуд с раствором чувствительного индикатора. С этой целью он рекомендует взять разбавленную настойку из пурпурных лепестков штокрозы (Althaea rosea) — растения из семейства мальвовых, широко распространенного на Украине. Как указывает Ф. И. Гизе, цвет раствора из пурпурного очень скоро делается зеленым. (Общеизвестно, что окраска антоцианинов весьма чувствительна к изменению pH среды. Описанное выше изменение цвета отвечает увеличению pH на несколько единиц; при коррозии технического цинка в рассматриваемых здесь условиях возможен сдвиг pH до 8,5 [7], что прекрасно отмечается фенолфталеином).

Таким образом, как показал Ф. И. Гизе, в результате работы «множества гальванических цепей» слабокислый раствор может стать щелочным. В заключение он проводит сравнение действия микропар с работой в тех же условиях одной обычной гальванопары цинк — золото и приходит к окончательному выводу, что в первом случае происходит действие, которое «единственно приписать должно деятельности обеих противуположных электричеств, только гораздо слабее».

Итак, мы имели возможность убедиться в том, что Ф. И. Гизе путем ряда прямых экспериментальных доказательств обосновал справедливость гипотезы микроэлементов.

Эта идея получила дальнейшее развитие в широко известной работе (1830) [8] профессора Женевского университета де-ла-Рива (1801—1873). В результате исследования влияния примесей на скорость растворения цинка в кислотах де-ла-Рив пришел к выводу, что «В случае чистого цинка химическое действие всегда невелико. При контакте молекул цинка с посторонними молекулами и между каждой из них возникают электрические токи. Эти маленькие молекулярные токи разлагают воду, через которую проходят... Разложение воды, а вследствие этого и количество водорода, выделяющееся за данный отрезок времени, будет тем больше, чем сильнее электрические токи, идущие от частицы к частице» ([8], стр. 12).

Характерно, что оба автора в качестве объекта исследования избирают цинк — важнейший материал электродов гальванических элементов. Сопоставление содержания обсуждаемых работ показывает близость взглядов обоих исследователей на механизм действия микротоков. Оба они оперируют модельными представлениями, сравнивая микроявления, происходящие на поверхности металла, с процессом действия обычных гальванопар.

В заключение напомним, что первая попытка дать количественную характеристику работы микрогальванических элементов, как это недавно показал А. Н. Фрумкин [9], принадлежит русскому физико-химику Н. П. Слугинову (1881) [10]. Им была установлена зависимость скорости коррозии металлов от электродвижущей силы и сопротивления микроэлементов. В зарубежной литературе попытки расчетов подобного рода появились лишь в начале XX века.

Итак, учеными России на различных этапах истории электрохимии были выполнены выдающиеся работы по изучению микрогальванических процессов, происходящих при коррозии металлов. Учение о коррозии металлов получило широкое развитие и в трудах советских электрохимиков.

Московский электротехнический институт связи

Поступило 11.IV.1955

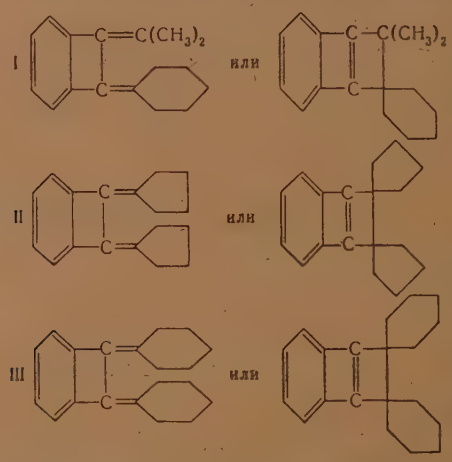
ЛИТЕРАТУРА

1. A. De la Rive. Ann. de Chim. et de Phys., 43, 425—440, 1830.
2. Ф. С. Таволжанский, Природа, № 9, 76, 1950
3. В. В. Петров, Известие о гальвани-вольтовских опытах. СПб, 1803.
4. Начальные основания физики, Анонимное издание кн. И. Г. Шрадера с добавлениями В. В. Петрова, СПБ, Изд. Академии наук, ч. II, 1808.
5. А. И. Шерер, Руководство к преподаванию химии, СПб, изд. МХА, 1808.
6. Ф. И. Гизе, Всеобщая химия для учащих и учащихся. Харьков, т. I, 1813.
7. «Коррозия металлов», сб. статей под ред. Г. В. Акимова и И. Л. Розенфельда, ИИЛ, 1953, стр. 321.
8. А. Де-Ла-Рив, Заметки о действии разбавленной серной кислоты на цинк, 1830 — Русск. перев. статьи [1] в кн.: «Электрохимическая теория коррозии», Сб. статей под ред. Г. В. Акимова, ОНТИ, 1938.
9. А. Н. Фрумкин. Успехи химии, 22, 372, 1953.
10. Н. П. Слугинов, Теория электролиза, СПб, 1881.

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОЛА С ДИАЦЕТАТАМИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ*

Ю. Т. Стручков

Цель рентгенографического исследования, результаты первой стадии которого изложены в данной статье, состоит в установлении структурных химических формул продуктов конденсации бензола с диацетатами 1-оксиизопропил-1-оксициклогексилацетилена, 1,1′-бисоксициклопентилацетилена и 1,1′-бисоксициклогексилацетилена. Этим продуктам конденсации $C_{17}H_{20}$ (I, т. пл. 168—169°), $C_{18}H_{20}$ (II, т. пл. 83—84°) и $C_{20}H_{24}$ (III, 188—189°) на основании способа получения приписываются следующие гипотетические структурные формулы с четырехчленными циклами:



Именно необычность вышенаписанных структур сделала необходимым подтверждение или опровержение их методом рентгеноструктурного анализа.

Кристаллы веществ I, II и III размерами около 1 мм были подвергнуты гониометрическому измерению и рентгеносъемке методами Лауэ, качания и фотографирования обратной решетки. Приблизительные величины плотностей определены методом гидростатического взвешивания и для всех трех объектов оказались равными $1{,}0 \pm 0{,}1$ г/см³.

I. $C_{17}H_{20}$. Плохо образованные бесцветные кристаллы в форме вытянутых пластинок; простые формы: 100, 010 (плоскость пластинки), 001, 101 и $10\bar{1}$; длинное ребро пластинки совпадает с осью a; погасание в скрещенных николях несимметричное. Элементарная ячейка: $a = 7{,}40 \pm 0{,}01$ Å; $b = 18{,}11 \pm 0{,}04$ Å; $c = 5{,}43 \pm 0{,}08$ Å; $\beta = 108°46' \pm 0°18'$; $V = 689$ Å³; число молекул в ячейке $n = 2$, рентгенографическая плотность $\rho = 1{,}1$. Погасания отражений ($h0l$ при $h \neq 2n$ и $0k0$ при $k \neq 2n$) указывают на пространственную группу $P2_1/a$, т. е. при $n = 2$ молекула должна обладать центром симметрии, что, однако, противоречит предполагаемой структурной формуле. К сожалению, именно этот препарат дает рентгенограммы низкого качества, затрудняющие детальное исследование.

II. $C_{18}H_{20}$. Бесцветные кристаллы в форме уплощенных столбиков; простые формы: 100 (наиболее развитые грани), 001 и $10\bar{1}$, направление вытянутости кристалла совпадает с осью b; погасание в скрещенных николях, симметричное относительно оси основной зоны. Углы между гранями: 100 и 001 — $68°13' \pm 0°09'$, 100 и $10\bar{1}$ — $60°56' \pm$

* Автор выражает благодарность Р. М. Лагидзе, предложившему тему работы и предоставившему препараты, а также Л. А. Камашкиной и Б. В. Ненарт, проводившим съемку и обработку рентгенограмм.

$\pm 0°37'$, 001 и $10\bar{1}$ и $50°51' \pm 0°22'$. Элементарная ячейка: $a = 18{,}17 \pm 0{,}4$ Å; $b = 10{,}03 \pm 0{,}01$ Å; $c = 10{,}26 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 111°47' \pm 0°09'$; $V = 1736$ Å^3, $n = 4$, $\rho = 0{,}9$. Пространственная группа $P2_1/a$.

III. $C_{20}H_{24}$. Желтоватые прозрачные кристаллы в форме вытянутых игл; простые формы: 011 и 001 (угол между гранями 011 и 001 равен $52°36' \pm 0°13'$), ось иглы — ось a, погасание в скрещенных николях несимметричное. Элементарная ячейка $a = 13{,}39 \pm 0{,}05$ Å; $b = 10{,}51 \pm 0{,}02$ Å; $c = 14{,}34 \pm 0{,}03$ Å; $\beta = 104{,}5° \pm 1°$; $V = 1954$ Å^3; $n = 4$, $\rho = 0{,}9$. Пространственная группа $P2_1/a$.

Препараты II и III, дающие высококачественные рентгенограммы, являются подходящими объектами для детального структурного исследования. Статистический метод определения знаков структурных амплитуд дал для них вполне надежные результаты, позволяющие, несомненно, рассчитать трехмерный ряд электронной плотности.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений
Москва

Поступило
24.V. 1955

ВЫДАЮЩИЙСЯ УЧЕНЫЙ ЧЕХОСЛОВАКИИ ЯРОСЛАВ ГЕЙРОВСКИЙ

(К 65-летию со дня рождения)

В этом году исполняется 65 лет со дня рождения выдающегося ученого Чехословакии профессора, доктора, академика Ярослава Гейровского.

Ярослав Гейровский родился в Праге 20 декабря 1890 г. в семье доктора юридических наук, профессора Пражского университета Леопольда Гейровского. Окончив в 1901 г. начальную школу, Ярослав Гейровский поступил в академическую гимназию, где с особым увлечением занимался математикой и физикой. После окончания гимназии в 1909 г. Я. Гейровский становится студентом философского факультета Пражского университета, где обстоятельно изучает физику, химию и математику, проявляя особый интерес к лекциям профессоров Б. Браунера по неорганической химии, Ф. Завишки и Кучеры по физике. Затем он уезжает в Лондон для расширения своего научного кругозора и там в университете слушает лекции крупного ученого В. Рамзая и других, а в 1913 г. сдает государственные экзамены на первую ученую степень. Некоторое время работает в лаборатории Ф. Доннана в качестве экспериментатора по физической химии и электрохимии, где углубляет свои знания по этим дисциплинам. Для всей дальнейшей научно-экспериментальной деятельности Я. Гейровского имела большое значение его работа над докторской диссертацией, связанной с определением электролитического потенциала алюминия.

В конце 1918 г. за эту работу ему была присуждена ученая степень доктора философии. Дальнейшая деятельность Я. Гейровского развивается и протекает под непосредственным руководством проф. Б. Браунера, который являлся проводником идей Д. И. Менделеева в науке.

В 1920 г. Я. Гейровский был утвержден доцентом по физической химии в Пражском университете. В 1914 г. он был принят в члены Лондонского химического общества, а в 1921 г. получил почетное звание доктора естественных наук Лондонского университета.

Первые научные работы Я. Гейровского по определению зависимости напряжения от силы тока были весьма перспективны и послужили основанием для развития нового научного метода в области физико-химических и аналитических исследований.

Первую статью по этому вопросу он опубликовал в 1922 г. в Chemický listech и позднее в 1923 г. в Philosophical Magazine.

Первую дискуссию по обсуждению этого нового направления Я. Гейровский организовал на собрании Фарадеевского научного общества в Лондоне 26 ноября 1923 г., членом которого он был еще с 1919 г.

В дальнейшем совместно с молодым японским исследователем М. Шиката, в 1925 г. Я. Гейровский сконструировал первый прибор для автоматической регистрации кривых «напряжение — ток», который назвал «полярографом» (Recneil travaux chimiques). Полярограф дал возможность сократить во много раз время, потребное для определения природы и концентрации веществ.

С 1922 г. Я. Гейровский назначается профессором Пражского университета. В этом же году при Пражском университете организуется новый научно-исследовательский институт по физической химии и Я. Гейровский назначается его директором.

Популяризации его работ в области полярографии способствовала публикация их в чехословацком журнале «Collection of Czechoslovak Chemical Communications. Communications des travant chimiques de Tchécoslovaquie», издававшемся на иностранных языках, организованного в 1928 г. проф. Воточкем и Гейровским.

После 30-х годов во многих странах проявился значительный интерес к работам Я. Гейровского.

Длительный период времени Я. Гейровский читал лекции в США в университете Беркли в Станфорде и в Калифорнийском технологическом институте.

Широкой известностью пользуется его полярографический метод в Советском Союзе. Еще в 1932 г. акад. В. И. Вернадский, а затем акад. А. П. Виноградов посетили Я. Гейровского и ознакомились с его научными исследованиями.

В 1937 г. в СССР была издана книга Я. Гейровского о полярографии. В 1941 г. в Вене был издан большой учебник (свыше 500 страниц) «Polalographie». В 1946 и 1947 гг. Я. Гейровский выезжал в Англию и Швецию для участия в работе научных организаций (XI международный съезд химиков и др.), где выступал с докладами и читал лекции в высших учебных заведениях.

В 1951 г. в Праге состоялся I международный съезд, посвященный полярографическому методу, с участием Я. Гейровского.

За последние годы Я. Гейровский много работал над созданием специального электронного осциллографа для полярографических исследований.

На выставке, посвященной десятилетию Чехословацкой народно-демократической Республики в Москве в 1955 г., демонстрировался новейший осциллографический полярограф П-524.

В 1950 г. в Праге был создан Центральный научно-исследовательский институт по полярографии. Его директором бессменно состоит видный деятель науки Ярослав Гейровский.

Г. П. Славнин

БИБЛИОГРАФИЯ

В. М. Латимер. **Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах,** изд. 2-е, М., ИИЛ, 1954 г., цена 19 р. 55 к., отв. редактор К. В. Астахов.

Книга В. М. Латимера «Оксилительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах», написанная известным специалистом, является очень нужным и ценным справочником. Данные, помещенные в первом издании книги В. М. Латимера, были неоднократно приведены ранее в ряде советских изданий (например, [1, 2] и ряде других). Очевидно, такова же будет и судьба данных, приведенных во втором издании книги В. М. Латимера.

Это положение свидетельствует о том, что выпуск книги является весьма своевременным, что данные, приведенные в книге, являются необходимыми для широкого круга читателей.

Но при всем уважении к автору и его труду необходимо указать на существенные недостатки книги, не затрагивая тех вопросов, которые уже отмечены редактором проф. К. В. Астаховым. Авторитет проф. В. М. Латимера может сказаться на слишком большом доверии читателя ко всему приведенному в книге цифровому материалу, но не надо забывать, что в ней наряду с точными проверенными данными приведено много недостаточно достоверных, и даже заведомо неверных величин, которые «по инерции» переходят из справочника в справочник уже десятки лет (вроде констант диссоциации комплексов $Cu(CN)'_2$, $Ag(CN)'_2$, $Au(CN)'_2$ и т. д.).

Этому вопросу, главным образом, посвящена настоящая рецензия, цель которой облегчить читателю пользование безусловно полезной книгой, предостеречь его от некоторых недостоверных цифровых данных и методов расчета. Конечно, в краткой и даже развернутой рецензии нельзя исправить все неточные данные, но и отдельные примеры помогут читателю, обратят его внимание на некоторые слабые места книги, что нисколько ее не обесценит, а только увеличит доверие к ней, благодаря устраненным ошибкам.

Первое принципиальное замечание сводится к следующему.

Книга Латимера является справочником, а справочники могут быть только двух типов. Первый тип — универсальные и полные, в которых собраны все работы по данному вопросу, в которых автор не оценивает степени достоверности приводимых данных, предоставляя это читателю. В справочниках второго типа автор отбирает наиболее надежные данные, отбрасывая устаревшие, методически небезупречные, и приводит рекомендуемые им, с оценкой степени их достоверности. Справочники второго типа более компактны и предназначены для более широкого круга читателей.

По своему замыслу и объему книга Латимера должна была бы принадлежать к справочникам второго типа, но ей нехватает полноты материала и труда автора по отбору наиболее достоверных данных.

Очень мало использованы работы советских ученых (даже реферированные в зарубежной справочной литературе), что сказалось на полноте излагаемого в книге материала, а также, что очень странно, не использованы более поздние работы зарубежных ученых, в том числе и соотечественников автора, выполненные методически более совершенно, чем более ранние, цитируемые автором.

Поясним это несколькими примерами. На стр. 198 в табл. 42 приведена константа диссоциации комплекса $Ag(CN)'_2$, равная $1{,}8\cdot10^{-19}$. Эта величина получена Рендаллом и Хелфордом еще в 1930 г. [3] из химических равновесий — растворение AgCl в HCN. В работе допущена методическая ошибка [недостаток твердой фазы, превращение всего AgCl в AgCN и протекание уже иной реакции $AgCN + HCN = H^+ + Ag(CN)'_2$]. Барский, Свенсон и Хедли [4] получили более достоверную величину — $2{,}5\cdot10^{-21}$ потенциометрическим методом (см. также [5] стр. 136), но неверная цифра переходит уже во второе издание, а работа Барского, выполненная методически более совершенно, автором не цитируется. Сказанное выше относится и к комплексу $Au(CN)'_2$. Цитируется работа Бодлендера [6] от 1903 г., а не приведенная выше работа Барского, Свенсона, Хедли [4].

Для других цианистых комплексов расхождение еще больше, а для некоторых данные отсутствуют. Приводим табл. 1, в которой сопоставлены значения K_g и стандартных потенциалов в цианистых растворах из книги Латимера и наиболее достоверные величины по последним данным при 25° С (см. [5], стр. 153 и [9]).

Таблица 1

Реакция	По Латимеру		По новым данным *		Литература
	E'_0	K_g	E'_0	K_g	
$Zn+4CN'-2e=Zn(CN)_4''$	—1,26	$1,6\cdot10^{-17}$	—1,356	$8,5\cdot10^{-21}$	—
$Cu+3CN'-e=Cu(CN)_3''$	—	—	—1,163	$3\cdot10^{-29}$	—
$Ni+4CN'-2e=Ni(CN)_4''$	—	10^{-22}	—1,085	$2\cdot10^{-29}$	[5]
$Cd+4CN'-2e=Cd(CN)_4''$	—1,09	$1,4\cdot10^{-19}$	—0,946	$4\cdot10^{-19}$	[5,7]
$Cu+2CN'-e=Cu(CN)_2'$	—0,43	$1\cdot10^{-16}$	—0,886	$1,6\cdot10^{-24}$	[8,9]
$Pd+4CN'-2e=Pd(CN)_4''$	—	—	—0,71	$\sim10^{-57}$	[5]
$Pt+4CN'-2e=Pt(CN)_4''$	—	—	—0,6	$\sim10^{-60}$	[5]
$Au+2CN'-e=Au(CN)_2'$	—0,60	$5\cdot10^{-39}$	—0,543	$2,6\cdot10^{-38}$	[5,9]
$Ag+2CN'-e=Ag(CN)_2'$	—0,31	$1,8\cdot10^{-19}$	—0,4272	$1,8\cdot10^{-21}$	[5]
$Hg+4CN'-2e=Hg(CN)_4''$	—0,37	$4\cdot10^{-42}$	—0,3725	$3,35\cdot10^{-42}$	[5,9]

* В табл. 1 и 2 приведены данные, полученные автором рецензии или рассчитанные им по литературным данным (если есть ссылка в литературе) в большинстве случаев после их экспериментальной проверки.

Бросается в глаза особенно сильное расхождение для цианистых комплексов меди, никеля, серебра (еще хуже обстоит дело с простыми цианидами,—см. например, [8]). В связи с этим уместно остановиться на одном положении, имеющем методическое значение. Слишком часто авторы, приводя физико-химические константы, избегают производить оценку степени достоверности предлагаемой величины, пользуясь химическим равновесием. Рассмотрим, например, реакцию $Cu_2S + 4CN' = 2Cu(CN)_2' + S''$. Подсчитаем по данным Латимера (стр. 193) константу равновесия этой реакции*

$$K = \frac{Lp_{Cu_2S}}{K^2_{gCu(CN)_2'}} = \frac{1,2\cdot10^{-49}}{(1\cdot10^{-16})^2} = 1,2\cdot10^{-17},$$

тогда как хорошо известна легкая растворимость сульфида меди в растворах цианистого калия, используемая при фазовом анализе медных руд.

Этим грешат и другие авторы. Например, в справочнике Лурье ([1], стр. 101) для As_2S_3 приведено $Lp = 10^{-29}$. Тогда для реакции $As_2S_3 + 6H^+ = 2As^{+++} + 3H_2S$

$$K = \frac{Lp_{As_2S_3}}{(K'_g K''_{gH_2S})^3} = \frac{10^{-29}}{(2,2\cdot10^{-20})^3} = 10^{30}\ (?)$$

В действительности сульфид мышьяка практически не растворим в кислотах.

В. М. Латимер недостаточно использует для оценки степени достоверности те возможности, которые дает периодическая система элементов Д. И. Менделеева. В табл. 42, на стр. 197 им приведены произведения растворимости для Ag_2CrO_4 ($1,9\cdot10^{-12}$) и Ag_2MoO_4 ($2,6\cdot10^{-11}$). Этого не может быть; при одинаковом катионе молибдаты должны быть растворимы труднее, чем хроматы, а вольфраматы — слабее молибдатов (для Ag_2WO_4 $Lp \approx 10^{-17}$).

В качестве второго примера сопоставим физико-химические константы для серебра, которое является наиболее изученным из всех металлов (табл. 42, стр. 197—198).

Как следует из табл. 2, данные по серебру, приведенные в книге Латимера, явно нуждаются в «освежении», так как современный уровень экспериментальной техники позволяет предъявить высокие требования к точности приводимых и используемых физико-химических констант. Примерно также, а иногда и хуже обстоит дело и с другими металлами. Кроме того, следует обратить внимание и на точность вычислений. В столбце 4 табл. 2 приведены наши подсчеты по потенциалам из книги, которые часто не совпадают с расчетами Латимера.

Второе основное замечание, которое необходимо сделать, касается методики расчетов. Автор пользуется методом, который в принципе является безупречным, но не всегда позволяет получить достаточно точные значения физико-химических констант в связи с неточностью исходных данных (имеется в виду метод расчета этих констант по свободным энергиям твердых соединений и ионов, их составляющих).

* Наличие второго цианистого комплекса меди не очень изменит результаты расчета, так как для реакции $Cu(CN)_2' + CN' = Cu(CN)_3''$ $K = 5\cdot10^4$.

Таблица 2

Соединение	E_0'	Произведение растворимости или константа диссоциации			Литература
		По Латимеру		По новым данным	
		его данные	наши расчеты		
Ag^+	+0,7991	—	—	—	—
Ag_2SO_4	+0,653	$1,24\cdot10^{-5}$	$1,15\cdot10^{-5}$	$1,57\cdot10^{-5}$	[10]
$AgCH_3COO$	+0,643	$2,3\cdot10^{-3}$	$2,3\cdot10^{-3}$	$2,8\cdot10^{-3}$	—
$AgNO_2$	0,564	$1,2\cdot10^{-4}$	$1,06\cdot10^{-4}$	$5,2\cdot10^{-4}$	[11, 12]
$AgBrO_3$	0,55	$5,4\cdot10^{-5}$	$6,14\cdot10^{-5}$	$5,60\cdot10^{-5}$	[13]
Ag_2MoO_4	0,49	$2,6\cdot10^{-11}$	$3,52\cdot10^{-11}$	$4\cdot10^{-12}$	[14]
$Ag_2C_2O_4$	0,472	$1,1\cdot10^{-11}$	$8,67\cdot10^{-11}$	—	—
Ag_2CO_3	0,47	$8,2\cdot10^{-12}$	$7,42\cdot10^{-11}$	—	—
Ag_2CrO_4	0,446	$1,9\cdot10^{-12}$	$1,14\cdot10^{-12}$	$1,17\cdot10^{-12}$	[15]
$Ag(SO_3)_2'''$	0,43	$3,0\cdot10^{-9}$	$5,74\cdot10^{-7}$	$3,7\cdot10^{-9}$	—
$AgCNO$	0,41	$2,3\cdot10^{-4}$	$2,63\cdot10^{-7}$	—	—
$Ag(NH_3)_2^+$	0,373	$5,9\cdot10^{-8}$	$6,24\cdot10^{-8}$	$6,1\cdot10^{-8}$	[10]
$AgJO_3$	0,35	$3,1\cdot10^{-8}$	$2,55\cdot10^{-8}$	$3,04\cdot10^{-8}$	[16, 17]
Ag_2O	0,344	$2,0\cdot10^{-8}$	$2,02\cdot10^{-8}$	$2,02\cdot10^{-8}$	[18]
AgN_3	0,292	$2,5\cdot10^{-9}$	$2,66\cdot10^{-9}$	—	—
$AgCl$	0,22222	$2,8\cdot10^{-10}$	$1,76\cdot10^{-10}$	$1,77\cdot10^{-10}$	[19] стр. 314
$Ag_4Fe(CN)_6$	0,194	$1,55\cdot10^{-41}$	$1,18\cdot10^{-41}$	—	—
$AgCNS$	0,09	$1,0\cdot10^{-12}$	$1,02\cdot10^{-12}$	$9,7\cdot10^{-13}$	[20]
$AgBr$	0,03	$5,0\cdot10^{-13}$	$9,89\cdot10^{-14}$	$4,95\cdot10^{-13}$	[19] стр. 348
$Ag(S_2O_3)_2'''$	0,01	$6,0\cdot10^{12}$	$4,54\cdot10^{-14}$	$4,6\cdot10^{-14}$	—
$AgCNSe$	—	—	—	$6,9\cdot10^{-15}$	[21]
$AgCN$	—0,017	$1,6\cdot10^{-14}$	$1,58\cdot10^{-14}$	$9,0\cdot10^{-17}$	—
AgJ	—0,151	$8,5\cdot10^{-14}$	$8,6\cdot10^{-17}$	$8,2\cdot10^{-17}$	[22]
$Ag(CN)_2'$	—0,31	$1,8\cdot10^{-19}$	$1,76\cdot10^{-19}$	$1,8\cdot10^{-21}$	[5]
$Ag_2S(\alpha)$	—0,69	$5,5\cdot10^{-51}$	$4,38\cdot10^{-51}$	$1,2\cdot10^{-49}$	[23—27]

При расчетах свободной энергии необходимо учитывать точность определений ΔH^0 и ΔS. Даже при использовании наиболее совершенных методов возможны ошибки от нескольких сот калорий до 1000 и выше. Это особенно относится к данным, полученным в ранних работах. Точность определения свободных энергий ионов, образующих соединение, также не всегда удовлетворительна. Для катионов мы сталкиваемся во многих случаях с недостаточно надежным значением стандартного потенциала (ртуть, никель, золото и т. д.), а иногда и с полной неизученностью его (платиноиды), а для анионов, особенно сложных, с необходимостью получения значения свободной энергии путем сложных расчетов: комбинирования нескольких равновесий, что сильно снижает точность определения (см., например расчет свободной энергии CN′, у Льюиса и Рендалля [28], стр. 481—484). Свободную энергию растворения ($\Delta F_p^0 = -RT \ln Lp$) мы находим как разность двух больших величин ($\Delta F_p^0 = \Delta F^0_{Me^+} + \Delta F^0_{A'} - \Delta F^0_{MeA}$). При этом экспериментальные ошибки переходят на определяемую величину, и удельный вес их становится значительным (ошибка обычно в 1365 кал изменяет величину Lp в 10 раз). Метод дает хорошие результаты лишь тогда, когда свободная энергия твердого соединения вычислена из свободных энергий ионов и произведения растворимости. Если же из-за отсутствия данных все же приходится прибегать к вышеописанному методу расчета, то обязательно нужно проверять степень достоверности найденной величины, что автор делает далеко не всегда.

В качестве примеров можно привести подсчет произведений растворимости сульфата и карбоната бария (стр. 333) и молибдата серебра (стр. 197). Для $BaSO_4$ и $BaCO_3$ $Lp = 1,5\cdot10^{-9}$ и $1,6\cdot10^{-9}$. Значит, для реакции $BaCO_3 + SO_4'' = BaSO_4 + CO_3''$ $K = \frac{Lp_{BaCO_3}}{Lp_{BaSO_4}} = \frac{1,6\cdot10^{-9}}{1,5\cdot10^{-9}} \simeq 1$, тогда как как в действительности $K = 25$ ([29], стр. 240, и по нашим опытам).

Для молибдата серебра $-1364,3 \lg Lp = 2\cdot18,430 - 218,8 - (-196,4) = 233,26 - 218,4 = +14,460$ кал и $Lp = 2,52\cdot10^{-11}$. (Мы отмечали выше несогласованность этой величины с произведением растворимости хромата серебра $-1,17\cdot10^{-12}$.) Таких примеров в рецензируемой книге, к сожалению, много.

Кроме того, необходимо сделать ряд мелких замечаний.

1. Во всяком справочнике в первой главе должны быть приведены основные физико-химические константы, которые в дальнейшем используются для расчетов.

На стр. 5—6 приведены эти константы по последним данным, кроме значения «Электроновольт на моль»*. Эта величина должна быть равна 23063,1 кал на 1 абсол. вольт грамм-эквивалент или 23070,7 кал на 1 международный вольт-эквивалент [30,31]. Но предлогарифмический множитель у автора равен то $\frac{0,05916}{n}$ (стр. 6), то $\frac{0,05914}{n}$ (стр. 33, что правильнее, так как $\frac{RT}{F}\ln x = \frac{1364,282}{23070,7}\lg x = 0,05914\lg x$). Надо было бы привести значения этого коэффициента для разных температур.

2. При сравнении данных разных авторов не всегда обращено внимание на температуру проведения опыта. Так, например, на стр. 74, сравнивая данные о второй константе диссоциации H_2S, автор не учитывает, что опыты Нокса (самая старая работа) проведены без указания точной температуры, опыта Еллинека при 0°С, а Кабли — при 20°С. Поэтому непонятен выбор величины $K_g'' = 1\cdot10^{-14}$ при 25°С, т. е. даже меньше, чем величина Еллинека для 0°С ($3\cdot10^{-14}$)**.

3. Автор не всегда точно цитирует литературные источники. Например, на стр. 140 он пишет «Харнед и Девис [32] приводят обзор данных по константам диссоциации H_2CO_3». В действительности, в цитированной работе рассматривается только первая константа диссоциации H_2CO_3 и дан не обзор, а только сравнение полученных данных с данными двух работ (Шидловского, Макиннеса и Макиннеса, Бельчера).

Обзор же дан в работе Кауко и Айролы [33], причем приведенная ими величина второй константы диссоциации H_2CO_3 ($5,7\cdot10^{-11}$ при 25°С) очень сильно отличается от принятой Латимером ($4,84\cdot10^{-11}$).

Приняв для иона Hg_2^{++} $E_0 = +0,789$V (более надежная величина по последним работам $E_0 = +0,7961$V, см. [34]), автор пытается увязать эту величину со стандартным потенциалом Hg^{++}, $E_0 = +0,854$V, принимая, что для процесса $Hg_2^{**} - 2e = 2Hg^{++}$ $E_0 = 0,920$V. Он пишет (стр. 184): «При экстраполяции измеренных потенциалов [35] на бесконечное разбавление должно получиться более низкое значение и потенциал, вероятно, должен быть близок к 0,915V». Ознакомление с цитированной работой [35] показывает, что, во-первых, авторами статьи экстраполяция до $\mu_c = 0$ выполнена ($E_0 = 0,905$V), а, во-вторых, что из экспериментальных данных никакой экстраполяцией получить значение $E_0 = 0,915$V невозможно.

4. Необходимо обратить внимание на расчеты и использование оригинальных работ. В книге часты ошибки в расчетах. Например, для стандартного потенциала кадмия в цианистом растворе на стр. 177 приведено значение 1,09V, на стр. 357 для того же процесса 1,03V, а действительное значение (если принять приведенную Латимером величину константы диссоциации $Cd(CN)_4^{''}$ равной $1,4\cdot10^{-19}$) будет $E_0' = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln K_g = -0,403 + 0,02957\lg 1,410^{-19} = -0,4030 - 0,5575 = -0,9605$V.

Для Ag_2CrO_4 (стр. 197) $E_0' = +0,4463$V [16], $\lg Lp = \frac{0,4463 - 0,7991}{0,02957} = -11,93\cdot10 = \overline{12},0690$; $Lp = 1,17\cdot10^{-12}$, а не $1,9\cdot10^{-12}$.

Для AgCNO $E_0' = +0,41$V; $\lg Lp = \frac{0,41 - 0,7991}{0,05914} = -6,5793 = \overline{7},4207$, $Lp = 2,63\times10^{-7}$, а не $2,3\cdot10^{-4}$.

Неверен потенциал для $Cu(OH)_2$ (стр. 358), он равен не —0,358, а —0,219V.

В расчете на стр. 173

$$Zn + HgO + H_2O = Zn(OH)_2 + Hg \qquad E_0' = -1,348;$$

$$Hg + 2OH' = HgO + H_2O + 2e \qquad E_0'' = +0,098 \text{ (стр. 184)};$$

$$Zn + 2OH' = Zn(OH)_2 + 2e \qquad E_0 = -1,250, \text{ а не } 1,245\text{V}.$$

К сожалению, такого рода ошибки в расчетах, как мы отмечали выше, встречаются довольно часто.

Иногда наблюдается несогласованность в использовании принятых значений физико-химических констант. Так, на стр. 154 автор принимает для свинца $E_0 = -0,126$V, а для олова (стр. 151) — 0,136V, ссылаясь на International Critical Tables. Но если обратиться к оригиналу или к химической термодинамике Льюиса и Рендалла ([28], стр. 352), то мы увидим, что стандартный потенциал олова вычислен из стандартного потенциала свинца и константы равновесия реакции $Sn + Pb^{++} = Pb + Sn^{++}$, для которой $K = 2,98$.

---

* Она дана только на 1 абсолютный вольт.

**Проверенное значение K_g'' для H_2S при 25°С равно $2,2\cdot10^{-13}$ (наши расчеты из [26,27]).

По Льюису и Рендаллю $E^0_{Sn} = E^0_{Pb} - 0{,}02957 \lg K_0 = -0{,}122 - 0{,}014 = -0{,}136$V. Но, так как Латимер принял $E^0_{Pb} = -0{,}126$V, то стандартный потенциал олова должен быть $E^0_{Sn} = -0{,}126 - 0{,}014 = -0{,}140$V а не $-0{,}136$V, как приведено на стр. 154.

Для иона Au^{+++} Латимер принимает $E_0 = +1{,}50$ V (стр 199). Если же вычислить стандартный потенциал из данных для $AuCl'_4$ (на той же странице), то получится иная величина

$$E_0 = E'_0 - \lg K_0^3 = +1{,}00 - \frac{0{,}0578}{3} \lg 5 \cdot 10^{-22} = 1{,}00 + 0{,}41 = +1{,}41 \text{ V}.$$

Из данных для роданистого комплекса получаем

$$E_0 = E'_0 - \frac{0{,}0588}{3} \lg 10^{-42} = 0{,}66 + 0{,}81 = 1{,}47 \text{ V}.$$

Произошло это потому, что автор не пересчитал константы диссоциации в соответствии с принятым им значением E_0 для золота. Такого рода ошибки также встречаются в книге и читателю рекомендуется в сомнительных случаях проделать расчеты самому с использованием данных из оригинальных статей (используя значения потенциалов или свободных энергий процессов).

В связи с анализом расчетов уместно будет коснуться еще одной ошибки, допущенной в книге, тем более что эта ошибка встречается и в других работах.

При расчете (см. стр. 199) реакции растворения гидрата окиси золота в кислоте, т. е. $K = \frac{[Au^{3+}]}{[H^+]^3}$, автор использует только коэффициент активности азотной кислоты, т. е. вводит коэффициент активности только в знаменатель дроби. Совершенно ясно, что при таком методе подсчета K будет еще сильнее отличаться от K_0, чем если совсем не применять коэффициенты активности.

Если ввести для $Au(NO_3)_3$ коэффициент активности, как для 3,1 электролита, примерно равным 0,4, то получим

$$K_0 = \frac{[Au^{3+}]}{[H^+]^3} \frac{\gamma^4_{Au(NO_3)_3}}{\gamma^6_{HNO_3}} = \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}4^4}{0{,}45^3 \cdot 0{,}73^6} \approx 3{,}5 \cdot 10^{-5}.$$

Пренебрегая разницей температур в 3° (опыты Еллинека проведены при 22°С), находим для $Au(OH)_3$ $Lp \approx 3{,}5 \cdot 10^{-47}$. Как получено Латимером для этой реакции $\Delta F^0 = 2820$ кал, что соответствует $K = 8{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $Lp = 8{,}5 \cdot 10^{-45}$, понять трудно. Очевидно, здесь тоже ошибка в расчете, в результате чего неверен и стандартный потенциал золота.

Вообще надо отметить, что раздел по золоту является наименее удачным в книге и по цифровому материалу и по расчетам.

К числу менее значительных недостатков книги надо отнести отсутствие в ней данных о физико-химических константах ряда органических соединений и их солей с ионами тяжелых цветных металлов, имеющих значение для аналитической химии и других областей науки и техники (меркаптаны, ксантогенаты, дитиофосфаты, ортооксихиноляты и т. д.), данные о которых приведены в литературе. Нет именного и предметного указателя.

Имеются и недостатки, связанные с переводом книги — не совсем правильная транскрипция фамилий, например Кнокс (должно быть Нокс, стр. 74), Латимер (должно быть Летимер), некоторые женские фамилии получили в переводе мужское окончание (Леона Юнг — Юнга, стр. 180; Руфь Стокдейл- Мак-Клюр — Мак-Клюра, стр. 195). Не совсем удачен перевод заглавия книги.

Конечно, при перепечатывании таблиц из книги Латимера в наших справочных изданиях необходимо будет учесть сделанные в рецензии замечания.

Внимательно прочтя эту книгу, видишь ясно, как много еще надо сделать для создания хорошего справочника по физической химии водных растворов электролитов. Многие элементы почти не изучены, другие — изучены очень неполно. Необходимо критическое обобщение имеющегося материала и упорная кропотливая работа по изучению ряда соединений. Необходимо приступить к составлению коллективом авторов справочника у нас в Союзе, больше печатать прецизионные термодинамические работы в наших журналах, организовать выпуск бюллетеней (при Институте научной информации АН СССР), в которых будут помещены критические обзорные статьи с обязательным экспериментальным материалом авторов обзора по отдельным химическим соединениям.

Все эти мероприятия позволят получить такие значения физико-химических констант, которые обеспечат высокую точность различных расчетов, что не всегда можно выполнить сейчас.

И. А. Каковский

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье, Расчетные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947.
2. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
3. M. Randall, J. O. Halford, Journ. Amer. Chem. Soc., **52**, 178, 1930.
4. G. Barsky, S. J. Swanson, N. Hedley, Trans. Amer. Inst. Mining Metallurg. Eng., **112**, 660, 1935.
5. И. А. Каковский. Труды II научно-технической сессии ин-та Механобр., Металлургиздат, 1952.
6. G. Bodländer, Ber., **36**, 3933, 1903.
7. S. Siekierski, Roczn. Chem., **27**, 292, 1953.
8. М. Г. Владимирова, И. А. Каковский, Журн. прикл. химии, **23**, 580, 1950.
9. И. А. Каковский. Труды III научно-технической сессии ин-та Механобр., Металлургиздат, 1955.
10. W. C. Vosburgh, R. S. McClure, Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 1060, 1943.
11. H. J. M. Creighton, W. H. Ward, Journ. Amer. Chem. Soc., **37**, 2333, 1915.
12. H. Ley, K. Schäfer, Ber., **39**, 1259, 1906.
13. W. C. Vosburgh, S. A. Cogswell, Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 2412, 1943.
14. J. E. Ricci, W. F. Linke, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 3601, 1951.
15. J. Y. Cann, G. B. Mueller, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 2525, 1935.
16. N. C. Li, Y. T. Lo, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 394, 1941.
17. I. M. Kolthoff, I. I. Lingane, Journ. Phys. Chem., **42**, 133, 1938.
18. И. А. Маколкин, Журн. физ. химии, **16**, 13, 1942.
19. Г. Харнед, Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952.
20. A. E. Hill, Journ. Amer. Chem. Soc., **30**, 68, 1908.
21. G. R. Waitkins, C. R. McCrosky, Journ. Amer. Chem. Soc., **68**, 1385, 1946.
22. B. B. Owen, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 1526, 1935.
23. И. А. Маколкин, Журн. физ. химии, **16**, 18, 1942.
24. A. A. Noyes, E. S. Freed, Journ. Amer. Chem. Soc., **42**, 476, 1920.
25. G. Kimura, Science. Repts. Tohoku Univ., **24**, I, 77, 1935.
26. H. Kubli, Helv. Chim. Acta, **29**, 1962, 1946.
27. N. Konopick, O. Leberl, Monatshefte für Chemie, **80**, 781, 1949.
28. Г. Н. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1936.
29. Справочник физических, химических и технологических величин технической энциклопедии, т. X. Изд-во Советская энциклопедия, 1933.
30. F. D. Rossini, Chemical Thermodynamics, N. Y., 1950, стр. 478.
31. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Circular of the National Bureau of Standards, № 500, ч. I, 1952, стр. 1.
32. H. S. Harned, R. J. Davis, Journ. Amer. Chem. Soc., **65**, 2930, 1943.
33. Y. Kauko, A. K. Airola, Z. phys. Chem. A, **179**, 307, 1937.
34. O. D. Bonner, F. A. Unietis, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 5111, 1953.
35. S. Popoff, J. A. Riddick, I. V. Wirth, L. D. Ough, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 1195, 1931.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ
к XXIX тому за 1955 г.

Авгуль Н. Н., Джигит О. М. и Киселев А. В. Капиллярная конденсация различных паров на крупнопористом силикагеле. 316.

Авраменко Л. И. и Колесникова Р. В. Определение начальной концентрации атомов кислорода химическим путем в условиях струи. 539.

Агальцов А. М. и Зельвенский Я. Д. Коэффициент распределения изотопов серы при химическом обмене в системе SO_2—HSO_3'. 2244.

Азимов М., см. Семенченко В. К.

Аксельруд Г. А. Кинетика растворения полидисперсной смеси. 1181.

Аксельруд Н. В. Изобарно-изотермические потенциалы образования гидроксоионов и труднорастворимых гидроксокислот.

Андреева Е. П. Перенапряжение водорода на ртутном электроде в кислых растворах, содержащих поверхностно-активные органические вещества. 629.

Андреева М. А., см. Фомин. В. В.

Андреевский Д. Н. Энтропия и ее применение в химической термодинамике (письмо в редакцию). 1527.

Андрианова Т. И. Крекинг н-октана на алюмосиликатном катализаторе. 2048.

Ампилогов И. Е. и Харин А. Н. Исследование внутренней диффузии растворенных веществ в зернах активного угля с применением радиоактивных индикаторов. 2185.

Антипин Л. Н. Исследование катодного процесса в алюминиевой ванне. 1668.

Антропов Л. И., Смирнова М. Г. Об образовании сложных катионов в кислых растворах ацетона, щавелевой кислоты. 850.

Архаров В. И., Богословский В. Н., Журавлева М. Г. и Чуфаров Г. И. Исследование восстановления окислов железа графитом. 272.

Астров Д. Н., Ицкевич Е. С., Шарифов К. А. Термодинамические исследования при низких температурах. VI. Теплоемкость гексакарбонила молибдена между 10,8° и 301° К. Энтальпия и энтропия $Mo(CO)_6$ при 298,16° К. 424.

Атанасянц А. Г., см. Кудрявцев Н. Т.

Багдасарьян С. С. Адсорбционный метод разделения газов в непрерывно действующих системах. 231.

Багров П. Н., см. Грицан Д. Н.

Бартенев Г. М. К теории вязкости и пластичности аморфных веществ и дисперсных систем. 2007.

— и Бовкуненко А. Н. Структура стекла и прочность стеклянных волокон. 508.

— и Лукьянов И. А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации. 1486.

Белоногов К. Н., Попов Б. И. К вопросу об определении константы скорости реакции и эффективного коэффициента диффузии внутри пористого катализатора из кинетических данных. 1187.

— — Исследование роли процессов переноса вещества в реакции конверсии окиси углерода. 1383.

Бергман А. Г., см. Кислова А. И.

Березина С. И., Валеев А. Ш., Воздвиженский Г. С., Гречухина Т. Н. и Дезидерьев Г. П. К вопросу об изменении кислотности катодного пространства при электролизе. 237.

Блюмберг Э. А., Пикаева В. Л. и Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм взаимодействия эфира с двуокисью азота в газовой фазе. 1569.

Бовкуненко А. Н., см. Бартенев Г. М.

Богданов Г. А. и Петрова Г. Л. Гомогенный катализ H_2O_2 хроматом натрия и новые перекисные соединения. 84.

Богословский В. Н., см. Архаров В. И.

Богуславский Р. Я., см. Селиванова Н. М.

Боков Л., см. Рабинович И. Б.

Боресков Г. К. Величина поверхности и каталитическая активность платины, нанесенной на силикагель (дискуссия). 2086.

—, см. Касаткина Л. А.

Браз Г. И., см. Шейнкер Ю. Н.

Бродский А. И. Совещание по водородному обмену (хроника).

Булгакова А. М., см. Грицан Д. Н.

Бунэ Н. Я., см. Колотыркин Я. М.

Бухман С. П., см. Зебрева А. И.

Вабель Я. И., см. Горбачев С. В.

Ваграмян А. Т., см. Царева Ю. С.

—и Царева Ю. С. Внутренние напряжения электролитических осадков металлов. 185.

Вайваде А. Я., см. Лепинь Л. К.

Вайнштейн Б. К. Электронографическое исследование дикетопиперазина. 327.

Вайнштейн Е. Н., см. Павлюченко М. М.

Вайсберг С. Э., см. Варшавский Я. М.

—, см. Варшавский Я. М.

Валеев А. Ш., см. Березина С. И.

Вартанян А. Т. Спектры поглощения лейкооснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. 1. Лейкооснования тиазиновых и оксазиновых красителей в кислых растворах. 1304

— Спектры поглощения лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. II. Лейко-основания тиазиновых и оксазиновых красителей в твердом состоянии. 1447.
— Спектры поглощения лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. III. 1553.
Варшавский Я. М. и Вайсберг С. Э. О распределении дейтерия при изотопном обмене водорода. 523.
— — **и Ложкина М. Г.** К вопросу об изотопном обмене водорода в насыщенных углеводородах (письмо в редакцию). 750.
Васильев А. Г., см. Измайлов Н. А.
Васильев С. С. Кинетика возбуждения молекул электромагнитными и механическими волнами. 1. Значение циклизации свободной энергии при возбуждении молекул в структурных ансамблях. 2018.
Васильев Ю. Н., см. Циклис Д. С.
Васильева А. Б., см. Саясов Ю. С.
Васильева В. Н., см. Гурьянова Е. Н.
Введенская Л. А., см. Удовенко В. В.
Вене Ю. Я. и Николаева С. А. Исследования влияния периодического изменения направления тока при электроосаждении меди из сульфатных ванн. 811.
Веселовский В. И., см. Рабинович И. Б.
Владимирова М. Г. и Фотиев А. А. Исследование величин удельной электропроводности системы $C_6H_5NO_2$ — $AlCl_3$— LiCl. 658.
Воеводский В. В., см. Цветкова В. И.
Воздвиженский Г. С., см. Березина С. И.
Воздвиженский Г. С., Дмитриев А. А. и Ржевская Е. В. Электродные потенциалы монокристаллов меди в фосфорной кислоте. 280.
Войткевич С. А., см. Серпинский В. В.
Волков Г. И. О перенапряжении водорода в амальгамах (дискуссия). 390.
Волькенштейн Ф. Ф. и Рогинский С. З. О ионной связи при химической адсорбции на полупроводниках. 485.
Вольнов Ю. Н. Изучение взаимодействия тетраэтоксисилана с хлорным, бромным и иодным оловом. 1646.
Воробьев А. А. и Калганов А. Ф. К вопросу о связи электрической прочности жидких диэлектриков с их физико-химическими свойствами. 1942.
Воронель А. В. О связи между плотностями жидкости в тройной и критической точках (письмо в редакцию). 392.
Воронов А. В. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. I. Основные уравнения для экстенсивных свойств превращающейся системы. 1771.
Воронов А. В. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. II. Аномалии в изменении экстенсивных свойств, вызываемые протеканием обратимого превращения. 2120.

Гаврилов Л. К., см. Есин О. А.
— **и Есин О. А.** Изменение электродной поляризации со временем для оксидных расплавов. 635.
Ганченко В. А., см. Луцкий А. Е.
Гаркавенко И. П., см. Корнейчук Г. П.
Гатовская Т. В., Каргин В. А. и Тагер А. А. Влияние молекулярного веса полистирола на плотность упаковки его цепей. 883.
—, см. Каргин В. А.
Геодакян В. А., см. Жуховицкий А. А.
Герасенкова А. Н., Русов М. Т. и Стрельцов О. А., Кинетика синтеза аммиака на гладкой поверхности железного катализатора. 898.
Гербер М. И. и Нейман М. Б. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XXVIII. Кинетика накопления перекисей и альдегидов при окислении гексадиена-2,4. 533.
Гильдебранд Е. И., см. Сокольский Д. В.
Годнев И. Н., см. Свердлин А. С.
Гольдер Г. А., см. Жданов Г. С.
Голяков П. А. Аддитивность температуры кипения вещества. 1145.
Гомельский К. З., см. Родигина Э. Н.
Горбачев С. В., см. Шлыков А. В.
— **и Вабель Я. И.** Кинетика электрохимического окисления нафталина в уксуснокислом растворе. 15.
Горбачев С. В. и Вабель Я. И. Кинетика электрохимического окисления α-нафтохинона и его смесей с нафталином. 23.
— **и Загорец П. А.** Влияние температуры на спектры поглощения растворов электролитов. 1949.
— **и Кудряшов И. В.** Зависимость парциальных давлений компонентов системы толуол — 2,2,4-триметилпентан от состава и температуры. 589.
— **и Шлыков А. В.** Влияние степени очистки раствора на предельное пересыщение. 797.
— — Зависимость предельного пересыщения солей от температуры и устойчивость растворов. 1396.
— — К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе. 1777.
Горбунов А. И. и Загорец П. А. Спектрографическое определение изотопного состава азота. 1442.
Горбунова К. М. и Сутягина А. А. О механизме влияния переменного тока на строение осадков меди. 542.
Гречухина Т. Н., см. Березина С. И.
Грибанова Т. А., см. Рысс И. Г.
Грибова Е. А., см. Шигорин Д. Н.
Грицан Д. Н., Булгакова А. М. и Багров Н. Н. Применение термобатареи для измерения температурного эффекта на катоде при электроосаждении металлических порошков. 345.
— — Катодная поляризация и температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков. 450.
— — Влияние концентрации электролита на температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков. 649.
Грицан Д. Н., Шун Д. С. и Булгаков Б. М. Периодические явления при электроосаждении кадмия в присутствии спиртов. 953.
Громаков С. Д. и Громакова Л. М. К вопро-

су об обработке кривых ликвидуса бинарных систем (письмо в редакцию). 745.
Громакова Л. М., см. Громаков С. Д.
Гурьянова Е. П. и Васильева В. М. Кинетика и механизм реакции обмена группами RS между дисульфидами и тиолами. 576.

Данчевская М. Н., см. Крылова И. В.
Дезидерьев Г. П., см. Березина С. И.
Делимарский Ю. К. Электродные потенциалы металлов в расплавленных солях.
—, см. Марков Б. Ф.
—, **Шейко И. Н. и Фещенко В. Г.** Исследование электропроводности системы хлористый бериллий — хлористый натрий. 1499.
Деревенских Л. В., см. Степухович А. Д. 2129.
Дерягин Б. В. и Зорин З. М. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. I. 1010.
— — Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II. 1755.
—, **Захаваева Н. Н., Зусман Е. Е., Талаев М. В. и Филипповский В. В.** Определение удельной поверхности дисперсных тел по методу воздухопроницаемости. 860.
Джигит О. М., см. Авгуль Н. Н.
Дмитриев В. А., см. Воздвиженский Г. С.
Дмитриева Н. А. Зависимость скорости распространения ультразвуковых волн от температуры и концентрации в смесях нормальных органических жидкостей (письмо в редакцию). 1722.
Докунихин Н. С., см. Шигорин Д. Н.
Долин П. И., см. Ребиндер П. А.
Дракин С. И., см. Михайлов В. И.
Дрозин Н. Н. Расчет энтропии галоидных соединений одновалентных металлов. 788.
Дубинина Е. Ф. и Кудрявцев Б. Б. Скорость распространения звука в смеси химически реагирующих веществ. 677.

Евдокимов В. Б. Магнитные свойства железо-угольных катализаторов в сильных полях. 1292.
Елинек В. И., см. Крешков А. П.
Ермишин В. Е., см. Чмутов К. В.
Ерофеев Б. В. О кинетике и механизме реакций, протекающих с участием твердых тел (письмо в редакцию). 1136.
Есин О. А. и Гаврилов Л. К. Электродная поляризация при высоких температурах. 566.

Жаброва Г. М., Рогинский С. З. и Фокина Е. А. Применение молекулярной сорбции к изучению состояния добавок, вводимых в катализатор. 558.
Жданов А. К. и Сарказов М. А. Равновесия в системе вода — этиловый спирт — фторид аммония при 25° С. 602.
Жданов Г. С. и Гольдер Г. А. Рентгенографическое исследование структуры 3,5-дихлор-4-нитроанилина. 1248.
Жданов С. И. и Фрумкин А. Н. Об электрохимических процессах в системах, содержащих гидроксиламин и ионы водорода. 1459.
Жигайло Я. В., см. Корнейчук Г. П.
Журавлева М. Г., см. Архаров В. И.
Жуховицкий А. А., Об уравнении кинетики адсорбции для активных углей (дискуссия). 933.
— и **Геодакян В. А.** Об измерении малых коэффициентов диффузии (письмо в редакцию). 1334.
—, **Яницкая М. Е. и Крюков С. Н.** Об определении термодинамических характеристик твердых растворов на основе применения радиоактивных индикаторов (письмо в редакцию). 1338.

Заграничный В. И., см. Финкельштейн А. И.
Загорец П. А., см. Горбачев С. В.
—, см. Горбунов А. И.
Зайцева И. Н., см. Свердлов Л. М.
Заславский Ю. С., Крейн С. Э. и Шнеерова Р. Н. Исследование механизма действия антикоррозионных присадок к маслам методом радиоактивных индикаторов. 1. 1815.
Захаваева Н. Н., см. Дерягин Б. В.
Зворыкин А. Я., см. Перельман Ф. М.
Здановский А. Б. Закономерности изменения вязкости при смешении жидкостей. 209.
Зебрева А. И., Козловский М. Т. и Бухман С. П. Некоторые вопросы амальгамной полярографии. 1193.
Зеликман А. Н. и Крейн О. Е. Исследование термической диссоциации дисульфида молибдена. 2081.
Зельвенский Я. Д., см. Агальцов А. М.
— и **Шалыгин В. А.** Измерение активности жидкостей, меченых радиоизотопами с мягким излучением (методы и техника физико-химического исследования). 1706.
Зильбербранд О. И., см. Каштоцкин В. И.
Зимаков П. В. Об особенностях строения и свойств окиси этилена. 496.
Зимаков П. В. Поведение окиси этилена при повышенных температурах. 76.
Золина З. К., см. Иверонова В. И.
Зорин З. М., см. Дерягин Б. В.
Зубович И. А. Смешанные адсорбционные катализаторы. II. Активность смешанных металлических катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при восстановлении м-нитрофенола. 1696.
— Смешанные адсорбционные катализаторы. 1. Активность смешанных металлических катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при разложении перекиси водорода. 917.
Зусман Е. Е., см. Дерягин Б. В.

Иванова Е. Ф., см. Измайлов Н. А.
Ивановский Л. Е., см. Смирнов М. В.
Иверонова В. И., Тарасова В. П., Золина З. К., Мархасин Г. В. и Суходрева Н. М. Структуры азотнокислых соединений редкоземельных элементов. 314.
Измайлов А. В. Механизм аномальной ионной электропроводности (письмо в редакцию). 1723.

Измайлов Н. А. и Васильев А. Г. Об ионном обмене на стеклянном электроде. 2145.
— — Исследование стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов. 1867.
— и **Иванова Е. Ф.** Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. II. Исследование растворов NaBr, NaJ и KBr в этаноле и NaJ в нормальном бутаноле и изменение энергии ионов при перемене растворителей. 1614.
— — Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. 1. Исследование растворов KBr, NaBr и NaJ в метаноле. 1422.
Измайлова В. Н. Влияние сольватации ионов и молекул на диссоциацию кислот в растворах. 1050.
— и **Франке А. К.** Взаимная растворимость в тройных жидких системах. 1. Система вода — изопропиловый спирт — дихлорэтан. 120.
— — Взаимная растворимость в тройных жидких системах. II. Система вода — изопропиловый спирт — хлороформ и вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод. 263.
— — Взаимная растворимость в тройных жидких системах. III. Система вода — метиловый спирт — дихлорэтан и некоторые закономерности растворения в системах со спиртами. 620.
Измайлова В. Н., см. Измайлова А. Н.
Иоффе Б. В. Отрицательные изотермы показателей преломления в системах с химическим взаимодействием компонентов. 877.
Иоффе И. И. и Шерман Ю. Г. Исследования в области кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов. VI. Механизм окисления нафталина на ванадиевых катализаторах. 692.
Ицкевич Е. С., см. Астров Д. Н.
Кабанов Б. Н., см. Ребиндер П. А.
Каданер Л. И. К вопросу о рассеивающей способности электролитов. 832.
Казавчинский Я. З. и Катхе О. И. Уравнение состояния и термодинамические свойства неопентана и изобутана. 2230
Калганов А. Ф., см. Воробьев А. А.
Капустинский А. Ф. Замечания по поводу статей М. Х. Карапетьянца (дискуссия). 1125.
— К ответу на замечания [1] по поводу статей М. Х. Карапетьянца [2,3]. 1720.
— и **Рузавин И. И.** Теплопроводность водных растворов электролитов. I. Экспериментальное исследование водных растворов KF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, Na_2SO_4, $BeSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$. 2222.
Карапетьянц М. Х. О методах сравнительного расчета различных свойств (письмо в редакцию). 1328.
— О методах сравнительного расчета свойств веществ в рядах подобных соединений (письмо в редакцию). 938.
— О методах сравнительного расчета свойств веществ при различных условиях (письмо в редакцию). 1132.
— Ответ на «Замечания А. Ф. Капустинского» (дискуссия). 1326.
— Ответ на письмо А. Ф. Капустинского (дискуссия). 2090.
Каргин В. А., см. Гатовская Т. В.
— и **Гатовская Т. В.** Сорбционные свойства кристаллических полимеров. 889.
— и **Маркова Г. С.** Электронографическое исследование полимеров. III. Изучение изменений в структуре кристаллических и аморфных полимеров с температурой. 1273.
— и **Соголова Т. И.** Влияние молекулярного веса на механические свойства кристаллических полимеров. 469.
Карякин А. В., Никитин В. А., Сидоров А. Н. Фотохимическое разложение органических гидроперекисей. 1624.
Касаткина Л. А. и Боресков Г. К. Изотопный обмен двуокиси марганца с кислородом и водяным паром. 455.
Касаточкин В. И., Шостаковский М. Ф., Зильбербранд О. И. и Кочкин Д. А. О водородных связях в силанолах. 730.
Катаева Л. М. и Смуткина З. С. Исследование полиморфизма монохлоруксусной кислоты. 428.
Каковский И. А. Рецензия на книгу В. М. Латимера «Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах» (библиография). 2268.
Катхе О. И., см. Казавчинский Я. З.
Керимов И. Г., Розловский А. И. и Шаулов Ю. Х. Об определении термодинамических характеристик методом измерения давления взрыва в замкнутом объеме. 1001.
Киреев В. А. Об изменении энтропии при химических реакциях в идеальных газах (письмо в редакцию). 943.
Киселев А. В., см. Авгуль Н. Н.
— и **Куличенко В. В.** Адсорбция паров бензола выше и ниже температуры плавления на адсорбентах разной структуры. 663.
—, и **Эльтеков Ю. А.** Абсолютные изотермы адсорбции паров нормального бутана на стекле и силикагелях разной структуры. 904.
Кислова А. И., Посыпайко В. И. и Бергман А. Г. Вольфраматный и сульфатный обмен с участием щелочных металлов лития и калия в расплавах двойных систем. 359.
Китайгородский А. И., см. Кожин В. М.
— и **Мнюх Ю. В.** О межмолекулярных расстояниях в кристаллическом каучуке (письмо в редакцию). 584.
Клабуновский Е. И. Современное состояние проблемы катализа и теоретические основы изыскания катализаторов (хроника). 1349.
Клочков В. П. Зависимость сплошных спектров поглощения и флуоресценции паров и растворов замещенных фталимидов от температуры и растворителя. 1432.
—, см. Непорент Б. С.
Кнорре Д. Г. О некоторых особенностях действия ингибиторов в цепных реакциях с вырожденным разветвлением при квадратичном обрыве цепей. 1285.

—, Майзус З. К. и Эмануэль Н. М. Кинетика и химизм окисления н-декана в присутствии солей карбоновых кислот. 710.
Кобозев Н. И. О физическом истолковании уравнений де-Бройля. 1989.
—, см. Мальцев А. Н.
—, см. Монбланова В. В.
—, см. Крылова И. В.
Коваленко К. Н., Осипов О. А. и Трифонов Н. А. Физико-химическое исследование систем, образованных анилином с хинолином и пиридином. 685.
Коган В. Б. К вопросу о свойствах трехкомпонентных азеотропных смесей, образованных компонентами с ограниченной взаимной растворимостью. 1984.
— О связи между растворимостью и относительной летучестью. 1470.
Кожакина Ф. А., см. Матерова Е. А.
Кожин В. М. и Китайгородский А. И. Низкотемпературные исследования структуры ароматических соединений. III. Кристаллическая и молекулярная структура нафталина. 1897.
— — Низкотемпературные исследования структуры ароматических соединений. IV. Анизотропия теплового расширения в бензоле. 2074.
Козловский М. Т., см. Зебрева А. И.
Колеватова В. С., см. Крылов Е. И.
Колесникова Р. В., см. Авраменко Л. И.
Колотыркин Я. М. и Бунэ Н. Я. Перенапряжение водорода и емкость двойного слоя свинцового электрода. 435.
— и Медведева Л. А. Электрохимическое поведение кадмия в кислых растворах электролитов. Влияние добавок галоидных солей калия. 1477.
Колтунов В. С., см. Миркин И. А.
Комаров В. А. и Черникова Е. А. Влияние примесей некоторых гидроокисей на процесс дегидратации гидроокиси алюминия. 1876.
Кондратьев В. Н. и Соколов Н. Д. О теплоте гидратации ионов. 1265.
Корнейчук Г. П., Жигайло Я. В., Ройтер В. А. и Гаркавенко И. П. Роль макрокинетических факторов в процессе каталитического окисления нафталина на плавленой пятиокиси ванадия. 1073.
Коулмен Дж. Дж. Заметка по теории пористых электродов (дискуссия). 1323.
Кочергинский М. Д. и Луковцев П. Д. Ответ Дж. Дж. Коулмену (дискуссия). 1325.
Кочкин Д. А., см. Касаточкин В. И.
Крейн О. Е., см. Зеликман А. Н.
Крейн С. Э. см. Заславский Ю. С.
Крешков А. П., Елинек В. И., Смиренкина И. П. и Матвеев В. Д. Термографическое исследование некоторых алкоксисиланов в области фазового перехода от жидкого состояния к пару. 368.
Кривоглаз М. А. и Смирнов А. А. Влияние примеси внедренных атомов на распад сплавов (письмо в редакцию). 1532.
Кричевский И. Р. Ответ на статью В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем» [1] (дискуссия). 2256.
— Рецензия на книгу М. Г. Гоникберг «Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях» (библиография). 1139.
— и Хазанова Н. Е. Критические явления. 1087.
—, Хазанова Н. Е. и Линшиц Л. Р. Дилатометрические измерения двойных жидких систем в критической области. 547.
Криштал М. А., см. Юрков В. А.
Крылов Е. И. и Колеватова В. С. Определение числа электронов, участвующих при электрохимическом восстановлении ниобия и титана. 818.
Крылова И. В., Данчевская М. Н. и Кобозев Н. И. Люминесценция и катализ. 1. Природа активных центров катализаторов — кристаллофосфоров. 1684.
Крюков С. Н., см. Жуховицкий А. А.
Кудрявцев Б. Б. Скорость распространения звука в жидкости. 671.
—, см. Дубинина Е. Ф.
Кудрявцев Н. Т. и Атанасянц А. Г. Причины образования губки на катоде при цинковании из кислых растворов в присутствии солей электроположительных металлов. 1227.
— см. Царева Ю. С.
Кудрявцева Т. А., см. Рустамов Х. Р.
Кудряшов И. В., см. Горбачев С. В.
Кузьминский А. С., см. Тихомирова Н. Н.
Куличенко В. В., см. Киселев А. В.
Куров Г. А. К вопросу о физических свойствах пленок переменного состава системы магний — сурьма (письмо в редакцию). 1130.
Куцев В. С. и Ормонт Б. Ф. Исследование равновесия в реакции восстановления TiO_2 углеродом при высоких температурах. I. 597.
— — и Эпельбаум В. А. Метод исследования равновесий в реакциях образования карбидов из окислов при высоких температурах. 629.

Лавров А. В., см. Полторак О. М.
Лазерко Г. А., см. Павлюченко М. М.
Ландау А. И., см. Палатник Л. С.
Лапицкий А. В. и Симанов Ю. П. Метаниобат и метатанталат лития. 1202.
Левин А. И. и Фаличева А. И. Исследование катодных процессов при гальваническом хромировании. 95.
—, см. Новаковский В. М.
—, см. Укше Е. А.
Левин Л. Э. Энтропия и степень необратимости процессов. 1147.
Левина С. Д., см. Луковцев П. Д.
Левич В. Г. Теория концентрационной поляризации при нестационарном режиме (дискуссия). 734.
Лепинь Л. К., Вайваде А. Я. и Ошис З. Ф. Зависимость скорости коррозии железа от pH раствора и пассивация металла в щелочных растворах. 350.
Линшиц Л. Р., см. Кричевский И. Р.
Ложкина М. Г., см. Варшавский Я. М.
Лотменцева Е. М. см. Харин А. Н.
Луковников А. Ф. и Нейман М. Б. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма химических и биохимических процессов.

IV. Образование CO и CO_2 при окислении бутана. 1410.
Луковцев П. Д., см. Кочергинский М. Д.
— и Левина С. Д. О механизме перенапряжения водорода на Ni, Pt и других металлах (дискуссия). 1508.
Лукьянов И. А., см. Бартенев Г. М.
Луцкий А. Е. Молекулярные постоянные и поверхностное натяжение жидкостей. I. 983.
— Молекулярные постоянные и вязкость жидкостей. II. 1162.
— Юхновский Г. Л. и Ганченко В. А. И. И. Стрелков (некролог). 205.
Лызлов Ю. В., см. Самарцев А. Г.
Любошиц Н. Ю., см. Серпинский В. В.
Ляшенко В. И. и Степко И. И. Изменение работы выхода и проводимости окиси меди при каталитической реакции. 401.

Магарил Р. З. Связь теплоты парообразования с плотностью жидкости и ее насыщенного пара и поверхностным натяжением жидкости. 1301.
Майзус З. К., см. Кнорре Д. Г.
Малкин В. И., см. Шварцман Л. А.
Мальцев А. Н. и Кобозев Н. И. Исследование активных центров гидрирования этиленовых углеводородов. I. 142.
— — Исследование активных центров гидрирования этиленовых углеводородов. II. 291.
Мамедов А. А. и Панченков Г. М. Температурная и концентрационная зависимость плотности и вязкости двойных систем некоторых ароматических углеводородов. 1204.
Мамонтова Г. М. О кинетике ионообменной сорбции. 476.
Маринин В. А. Коэффициент диффузии некоторых веществ в смеси глицерин — вода. 1564.
Марков Б. Ф., Делимарский Ю. К. и Панченко И. Д. Термодинамические свойства хлористого магния в расплавах: $MgCl_2$ — LiCl, $MgCl_2$ — NaCl, $MgCl_2$ — KCl, $MgCl_2$ — RbCl. 51.
Маркова Г. С., см. Каргин В. А.
Маркузин Н. П., см. Сторонкин А. В.
Мартинец Н. В. Предшественники теории микрогальванических элементов в России (письмо в редакцию). 2261.
Мархасин Г. В., см. Иверонова В. И.
Маслов П. Г. К графическим методам определения термодинамических свойств органических соединений. 62.
— О закономерностях для термодинамических свойств органических соединений в жидкой фазе. 718.
Матвеев В. Д., см. Крешков А. П.
Матерова Е. А., Кожакина Ф. А. и Никольский Б. П. Исследование электродных свойств ионитовых мембран. 105.
Медведев К. П. Магнитный критерий типа связи в ковалентных комплексных соединениях (дискуссия). 1711.
Медведев С. С., см. Шейнкер А. П.
Медведева Л. А., см. Колотыркин Я. М.
Меркулова М. С. Распределение изотопов свинца между кристаллами и насыщенным раствором иодистого аммония при температуре 25°. 1915.
Миллер В. Б., см. Нейман М. Б.
Миркин И. А. и Колтунов В. С. К кинетике реакции окисления щавелевой кислоты и оксалатов азотной кислотой в водном растворе. 2163.
Мискиджьян С. П. Электролитическая диссоциация в неводных системах. III. Система анилин — уксусная кислота. 855.
Михайлов В. В. Классификация жидкостей по характеру когезионных сил (письмо в редакцию). 1127.
Михайлов В. И. и Дракин С. И. Расчет энергии гидратации катионов. 2133.
Монбланова В. В. и Кобозев Н. И. К вопросу о природе катодного водорода. 480.
Морачевский А. Г., см. Сторонкин А. В.
Морозов В. П. О вычислении нулевых частот трехатомных симметричных гидридов и дейтеридов. 1804.
Мотовилов О. А., см. Непорент Б. С.
Мнюх Ю. В., см. Китайгородский А. И.
Мурин А. Н., см. Старик И. Е.

Нейман М. Б., см. Гербер М. И.
—, см. Луковников А. Ф.
—, Миллер В. Б. и Шаповалов Ю. М. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. II. Влияние изомеризации радикала и введения двойной связи на скорость изотопного обмена галоидалкила с ионами галоида. 892.
— — и Шаповалов Ю. М. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. III. Влияние накопления атомов галоида в атома углерода на скорость ионного изотопного обмена галоидопроизводных метана. 1042.
Немцев П. В. Об одной формуле для потенциалов ионизации атомных ионов. 1031.
— О некоторых формулах потенциалов ионизации атомных ионов. 1236.
Непорент Б. С., Клочков В. П. и Мотовилов О. А. Изменение спектров флуоресценции производных фталимида при переходе от паров к растворам через критическое состояние. 305.
Нефедов В. Д., см. Старик И. Е.
—, Торопова М. А. и Скульский И. А. Применение C^{14} для изучения механизма каталитического образования несимметричных кетонов. 2236.
Нешпор В. С., см. Самсонов Г. В.
Никитин В. А., см. Карякин А. В.
Никитина А. Н. и Сафонова В. М. Изменение показателя преломления органических жидкостей в широком интервале температур. 356.
Николаев Л. А. Конференция по вопросам катализа в Париже. (хроника). 1345.
— Рецензия на книгу Г. К. Борескова «Катализ в производстве серной кислоты» (критика и библиография). 203.
— и Папко С. И. Экспериментальное исследование кинетики реакций в жидкостях струйным методом (методы и техника физико-химического исследования). 1113.
Николаева С. А., см. Вене Ю. Я.
Никольский Б. П., см. Матерова Е. А.
Никонович Г. В., см. Торопов А. П.
Новаковский В. М., Укше Е. А., Левин

А. И. О связи между потенциалом нулевого заряда и физико-химическими характеристиками металлов. 1846.
Новоселова А. В., см. Симанов Ю. П.

Ормонт Б. Ф., см. Куцев В. С.
—, см. Куцев В. С.
Осипов О. А., см. Коваленко К. Н.
Охотин М. В., Расчет вязкости силикатных стекол в интервале 10^8—10^{10} пуазов. 1751.
Ошис З. Ф., см. Лепинь Л. К.

Павлюченко М. М. Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел. 39.
— Кинетика разложения взрывчатых веществ. 996.
— и **Вайнштейн Е. Н.** Кинетика разложения бикарбоната калия. 1173.
— и **Лазерко Г. А.** Влияние температуры на кинетику образования аммиакатов сернокислых и хлористых солей. 1064.
Палатник Л. С. и Ландау А. И. Исследование процессов, протекающих с изменением числа степеней свободы в многокомпонентных гетерогенных системах. I. 1784.
— — Исследование процессов, протекающих с изменением числа степеней свободы в многокомпонентных гетерогенных системах. II. 2054.
Пальгуев С. Ф., см. Смирнов М. В.
Пальм В. А. О некоторых неточностях теории абсолютных скоростей реакций (дискуссия). 1116.
Панченко И. Д., см. Марков Б. Ф.
Панченков Г. М., см. Мамедов А. А.
Панко С. И., см. Николаев Л. А.
Перельман Ф. М. и Зворыкин А. Я. Энергия активации реакции каталитического распада гипохлорита натрия. 980.
Переслени Е. М., см. Шейнкер Ю. Н.
Петрова Г. Л., см. Богданов Г. А.
Петровский Ю. В., см. Фастовский В. Г.
Пикаева В. М. см. Блюмберг Э. А.
Проковский Н. Л. и Саидов М. Свойства металлических растворов. V. О влиянии цинка, алюминия, кадмия, марганца и висмута на свойства жидкого и твердого олова. 1601.
Полторак О. М. Активность гетерогенных катализаторов с точки зрения теории активных ансамблей. I. Металлические кристаллы.1650.
— Об энергии активации разряда иона водорода и о проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике (дискуссия). 2249.
— и **Лавров А. В.** О строении центров свечения кристаллофосфоров. 1. 1255.
Попов Б. И., см. Белоногов К. Н.
Поповская Н. П. и Проценко П. И. Удельные веса и молекулярные объемы двойных систем из нитратов калия — кадмия и серебра — кадмия. 225.
Поспелов Б. А. Вязкость некоторых стекол в интервале температур размягчения и отжига. II. Зависимость вязкости стекол от температуры. 70.
Посыпайко В. И., см. Кислова А. И.
Прокопчик А. Ю. О самопроизвольном разложении гипохлорита кальция в во[illegible] растворе. 1020.
Проценко П. И., см. Поповская Н. П.
Птицын О. Б. Объемные эффекты в [illegible]ветвленных полимерных цепях. 396.
Пурмаль А. П. К вопросу о существ[illegible]нии H_2O_4 (дискуссия). 744.
— О высшей перекиси водорода. 846.

Рабинович И. Б., Веселовский В. И. Боков Л. Фотогальваническое исс[illegible]вание пассивирования железа в азот[illegible] кислоте. 2218.
Равикович С. Д., см Шиманский Ю.
Радченко И. В. и **Шестаковский Ф.** Рассеяние рентгеновских лучей см[illegible]ми метанола с водой. 145.
Рачинский В. В., см. Тодес О. М.
Ребиндер П. А., Долин П. И., Каба[illegible] Б. Н. Работы А. Н. Фрумкина и [illegible] школы в области поверхностных яв[illegible]ний и кинетики электродных процесс[illegible] (К шестидесятилетию со дня рожден[illegible] академика А. Н. Фрумкина). 1746.
Рекашева Т. Н. «Металлическая» моде[illegible] в применении к молекуле хлорбензо[illegible] 1404.
Ржевская Е. В., см. Воздвиженский Г.
Риль Н. В. Электропроводность криста[illegible]лов полициклических соединений и др[illegible]гих органических изоляторов. I. 95[illegible]
— Электропроводность кристаллов по[illegible]циклических соединений и других орг[illegible]нических изоляторов. II. 1152.
— О связи между электропроводностью [illegible] миграцией энергии в белковых и друг[illegible] органических молекулах. 1537.
— Электропроводность льда. 1372.
Рогинский С. З., см. Волькенштейн Ф. Ф.
— С. З., см. Жаброва Г. М.
— С. З., **Третьяков И. И. и Шехтер А. Б.** О каталитической коррозии (дискуссия) 1921.
Родигина Э. Н. и Гомельский К. З. Теплосодержание α-модификации окиси алюминия (корунда) при высоких температурах. 1105.
Рожков И. В., см. Шимонаев Г. С.
Розен А. М. и Шевелев Я. В. Сорбция газов полидисперсными поглотителями. 1353.
Розенфельд И. Л. и Щиголев П. В. Коррозионное и электрохимическое поведение электрополированного алюминия. 668.
Розловский А. И., см. Керимов И. Г.
— Нарушение равновесной диссоциации хлора добавками кислорода. 3.
Ройтер В. А., см. Корнейчук Г. П.
Роскин Е. С. К вопросу о некоторых статистических данных, характеризующих длинноцепочечные молекулы полиакрилонитрила в растворе. 244.
— Об одном косвенном методе определения поверхностного натяжения неполярных жидкостей. 1007.
Россихин В. С. и Цикора И. Л. Спектроскопическое изучение высокочастотных разрядов в газах и пламени при атмосферном давлении 1080.
Рузавин И. И., см. Капустинский А. Ф.
Русов М. Т., см. Герасенкова А. Н.
Рустамов Х. Р., Кудрявцева Т. А. и Чир-

ков Н. М. Алкилирование бензола олефинами I. 1945.
— и Чирков Н. М. Алкилирование бензола олефинами. II. 2213.
Руцков А. П. К вопросу о точности определения плотностей и молярных объемов водных растворов электролитов при больших разведениях. 463.
— О кажущихся и парциальных объемных величинах в водных растворах электролитов. 642.
Рысс И. Г. По поводу структуры однофтористой меди (письмо в редакцию). 936
— Грибанова Т. А. Кинетика разложения иона фторсульфоната в водных растворах. 1822.

Саидов М., см. Покровский Н. Л.
Самарина К. И., см. Трифонов Н. А.
Самарцев А. Г. и Лызлов Ю. В. Внутреннее напряжение в электролитических осадках никеля. 374.
Самойлов О. Я. Самодиффузия и гидратация ионов в водных растворах. 1582.
Самсонов Г. В. и Нешпор В. С. Исследование некоторых закономерностей образования сплавов изоморфных боридов. 839.
Саркавов М. А., см. Жданов А. К.
Сафонова В. М., см. Никитина А. Н.
Саясов Ю. С. и Васильева А. Б. Обоснование и условия применимости метода квазистационарных концентраций Семенова — Боденштейна. 802.
Свердлин А. С. и Годнев И. Н. О применении нулевых приближений и парциальных частот для приближенного решения задачи о колебаниях в молекуле. 1807.
Свердлов Л. М. и Зайцева И. Н. Колебательные спектры и структура диборана. 1240.
Селиванова Н. М. и Богуславский Р. Я. Растворимость селената свинца в водных растворах селинатов щелочных металлов. 128.
Семенченко В. К., см. Скрипов В. П.
—, Азимов М. О жидких сегнетоэлектриках (письмо в редакцию). 1342.
— и Скрипов В. П. Фазовые переходы II рода и критические явления. VI. Влияние малых примесей на теплоемкость системы триэтиламин — вода в критической области расслаивания. 194.
Селицкий И. А. Уравнение состояния жидкостей. 1221.
Серпинский В. В., Войткевич С. А. и Любошиц Н. Ю. Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. IV. 653.
Сидоров А. Н., см. Карякин А. В.
Симанов Ю. П., см. Лапицкий А. В.
Симанов Ю. П., Смирнова И. Н. и Новоселова А. В. К вопросу об индивидуальности соединения $(NH_4)BeF_3$. 287.
Синьковский В. В., см. Фомин В. В.
Скрипов В. П. К вопросу о теплоемкости растворов. 1634.
— см. Семенченко В. К.
— и Семенченко В. К. Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем. 174.
Скульский И. А., см. Нефедов В. Д.
Славнин Г. П. Выдающийся ученый Чехословакии Ярослав Гейровский (к 65-летию со дня рождения) (хроника). 2266
Смиренкина И. П., см. Крешков А. П.
Смирнов А. А., см. Кривоглаз М. А.
Смирнов М. В., Пальгуев С. Ф. и Иванов-ский Л. Е. Хлорный электрод сравнения в расплавленных хлоридах. 772.
Смирнова И. И. Об автокатализе в твердых телах на примере термического разложения перманганата калия. 135.
Смирнова И. Н., см. Симанов Ю. П.
Смирнова М. Г., см. Антропов Л. И.
Смуткина З. С., см. Катаева Л. М.
Соголова Т. И., см. Каргин В. А.
Соколов Н. Д., см. Кондратьев В. Н.
Сокольский Д. В. и Гильдебранд Е. И. Изменение катализаторов Pd-на-угле со временем. 760.
Сокольский Д. В. и Гильдебранд Е. И. Изменение катализаторов Pt-на-угле со временем. 766.
Соловьев Ю. И. Т. Гроттус и его теория электролиза (к 125-летию первой теории электролиза) (хроника). 2097.
Солохина В. Г., см. Царева Ю. С.
Спиридонова С. И. Физическое титрование водных растворов электролитов в присутствии индикаторов помутнения. 159.
Старик И. Е., Мурин А. Н. и Нефедов В. Д. Рецензия на книгу Ан. Н. Несмеянова, А. В. Лапицкого и П. П. Руденко «Получение радиоактивных изотопов» (библиография). 2110.
Степанов Б. И. К теории цветности органических соединений. 1. 2173.
Степко И. И., см. Ляшенко В. И.
Степухович А. Д. и Деревенских Л. В. Кинетика и механизм распада углеводородов. VII. Кинетика и механизм распада газообразных алканов в присутствии аллена. 2129.
— и Этингоф Е. И. Стерические факторы элементарных обратимых реакций взаимодействия H- и CH_3-радикалов с простейшими олефинами. 1974.
Столяров Е. А. и Тодес О. М. Влияние состава и условий приготовления сплавов никеля с алюминием на свойства получаемого их них скелетного катализатора.
Сторонкин А. В. и Маркузин Н. П. Исследование давления пара насыщенных и ненасыщенных растворов хлористого калия в соляной кислоте. 111.
— и Морачевский А. Г. О применимости первого закона Коновалова к тройным системам раствор — пар. 2194.
Стрельцов О. А., см. Герасенкова А. Н.
Стромберг А. Г. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. II. Замедленный разряд — ионизация. 409.
— Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде III. Приведенный ток обмена и уравнение анодно-катодной волны. 2152.

Стручков Ю. Т. Рентгенографическое исследование продуктов конденсации бензола с диацетатами ацетиленовых гликолей (письмо в редакцию).
Сутягина А. А., см. Горбунова К. М.
Суходрева И. М., см. Иверонова В. И.

Тагер А. А., см. Гатовская Т. В.
Талаев М. В., см. Дерягин Б. В.
Тарасов В. В. Ценные структуры полуторных окислов As, Sb. Bi и Bu теория теплоемкости (письмо в редакцию). 198.
Тарасова В. П., см. Иверонова В. И.
Тарутина Л. И. Спектральный метод количественного определения метильных групп в полиэтилене. 975.
Темкин М. И. Вычисление величины поверхности по данным адсорбции паров. 1610.
— и **Фрумкин А. Н.** К вопросу об энергии активации разряда иона водорода (дискуссия). 1513.
Тимофеев Д. П. Ответ на письмо А. А. Жуховицкого по поводу моей статьи «Об уравнении кинетики адсорбции для активных углей» (дискуссия). 934.
— Распределение сорбированного пара в зернах активного угля при нелинейной изотерме адсорбции. 723.
Титова И. Е. и **Чуфаров Г. И.** О действии добавок нитрофенолов и тиомочевины на скорость растворения алюминия в соляной кислоте и в растворах щелочи. 502.
Тихомирова Н. Н. и **Кузьминский А. С.** Превращение серных связей в вулканизатах при термическом воздействии. 1278.
Тодес О. М., см. Столяров Е. А.
— и **Рачинский В. В.** Теория динамики ионного обмена. Динамика и кинетика ионного обмена при режиме параллельного переноса. 1591
— — Теория динамики ионного обмена. II. Динамика обмена при вогнутой изотерме. 1909.
Топчиева К. В. и **Юн-Пин К.** Кинетика дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. I. 1678.
— —Кинетика дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. II. 1855.
— — О механизме каталитической дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира. 2076.
Торопов А. П. и **Никонович Г. В.** Прибор для определения давления насыщенного пара динамическим методом для малых количеств жидкости. 615.
Торопова М. А., см. Нефедов В. Д.
Травин О. В. и **Шварцман Л. А.** Кинетика переноса серы из чугуна в шлак системы $CaO - A_2O_3$. 2031.
Третьяков И. И., см. Рогинский С. З.
Трифонов Н. А., Коваленко К. Н.
—, Самарина К. И. и **Усть-Качкинцев В. Ф.** Электропроводность системы пиперидин — аллиловое горчичное масло. 513.
Турьян Я. И. и **Фишман М. А.** Полярографические характеристики и нормальный потенциал металла. III. 781.
Удовенко В. В. и **Введенская Л. А.** К вопросу о гидролизе солей. 1640.
Укше Е. А., см. Новаковский В. М.
— и **Левин А. И.** О связи потенциалов нулевых зарядов металлов с их физическими свойствами. 219.
Усть-Качкинцев В. Ф. см. Трифонов Н. А.

Фаличева А. И., см. Левин А. И.
Фастовский В. Г. и **Петровский Ю. В.** Исследование равновесия жидкость — пар в системе аргон — кислород. 1311.
Федосов А. И. Электрокапиллярное движение капель. 822.
Федотова Л. Н., см. Фомин В. В.
Фещенко В. Г., см. Делимарский Ю. К.
Фигуровский Н. А. Физическая химия в Московском университете за 200 лет. 753.
Филипповский В. В., см. Дерягин Б. В.
Финкельштейн А. И. и **Заграничный В. И.** Спектры поглощения производных триазина в ультрафиолетовой области. 1937.
Фишман М. А., см. Турьян Я. И.
Флорианович Г. М. и **Фрумкин А. Н.** О механизме электровосстановления анионов на ртутном электроде. 1827.
Фокина Е. А., см. Жаброва Г. М.
Фомин В. В. Определение состава и константы устойчивости комплексных ионов по кривой растворимости (письмо в редакцию). 1728.
—, **Федотова Л. Н.**, **Синьковский В. В.** и **Андреева М. А.** Изучение хлоридных комплексов кадмия при помощи анионитов. 2042.
Фотиев А. А., см. Владимирова М. Г.
Франке А. К., см. Измайлов Н. А.
—, см. Измайлов Н. А.
Фролов А. Ф. Способ определения зависимости теплоты парообразования вещества от температуры. 585.
Фрумкин А. Н. О теории полярографических максимумов М. Штакельберга (дискуссия). 1318.
—, см. Жданов С. И.
—, см. Темкин М. И.
—, см. Флорианович Г. М.

Хазанова Н. Е., см. Кричевский И. Р.
Харин А. Н., см. Ампилогов И. Е.
— и **Лотменцев Е. М.** Исследование динамики адсорбции смесей веществ из водных растворов на угле с применением радиоактивных индикаторов. 1883.

Царева Ю. С., см. Ваграмян А. Т.
—, **Солохина В. Г.**, **Кудрявцев Н. Т.** и **Ваграмян А. Т.** Влияние поверхностно-активных веществ на механические свойства электролитических осадков меди. 166.
Цветкова В. И., **Воеводский В. В.** и **Чирков Н. М.** Кинетика медленного окисления окиси углерода. 380.
Циклис Д. С. и **Васильев Ю. Н.** Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях в системе аргон—аммиак (письмо в редакцию). 1530.
Цикора И. Л., см. Россихин В. С.

Черкасов А. С. Исследование абсорбции и люминесценции некоторых мезоалкил- и мезоарилпроизводных антрацена. 2209.

Черникова Е. А., см. Комаров В. А.
Чирков Н. М., см. Рустамов Х. Р.
—, см. Цветкова В. И.
Чмутов К. В. и Ермишин В. Е. Прибор для графического построения производной функции (методы и техника физико-химического исследования). 930.
Чуфаров Г. И., см. Архаров В. И.
—, см. Титова И. Е.

Шалыгин В. А., см. Зельвенский Я. Д.
Шаповалов Ю. М., см. Нейман М. Б.
Шарифов К. А., см. Астров Ю. Н.
Шаулов Ю. Х., см. Керимов И. Г.
Шварцман Л. А. и Малкин В. И. О книге О. А. Есина и П. В. Гельда «Физическая химия пирометаллургических процессов». Часть II (библиография). 946.
Шварцман Л. А., см. Травин О. В.
Шевелев Я. В., см. Розен А. М.
Шейко И. Н., см. Делимарский Ю. К.
Шейкер А. П. и Медведев С. С. Исследование кинетики полимеризации изопрена в водных растворах эмульгатора и эмульсиях. 250.
—, **Переслени Е. М. и Браз Г. И.** Колебательные спектры этиленимина и его алкилзамещенных. 518.
Шерман Ю. Г., см. Иоффе И. И.
Шестаковский Ф. К., см. Радченко И. В.
Шехтер А. Б., см. Рогинский С. З.
Шигорин Д. Н. Исследование химического строения изатина и его солей методом инфракрасных спектров поглощения. 1033.
— и **Докунихин Н. С.** Природа водородной связи и ее влияние на колебательные и электронные спектры молекул. 1958.
— — и **Грибова Е. А.** Колебательные и электронные спектры индиго и его галоидопроизводных. 867.
Шиманский Ю. И. и Равикович С. Д. О применении Ф-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидкостей. 48.
Шимонаев Г. С. и Рожков И. В. Жидкофазное окисление углеводородов в присутствии этиловой жидкости. 791.
Шишаков Н. А. О мозаичных блоках кристаллического и плавленого кварца (письмо в редакцию) 2096.
Шлыков А. В., см. Горбачев С. В.
— и **Горбачев С. В.** Влияние скорости охлаждения на предельное пересыщение. 1027.
— —Исследование кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов. 607.
Шнеерова Р. Н., см. Заславский Ю. С.
Шостаковский М. Ф., см. Касаточкин В. И.

Шун Д. С., см. Грицан Д. Н.
Щиголев П. В. Влияние электрополировки на физико-химические свойства поверхности чистого алюминия. 682.
—, см. Розенфельд И. Л.

Эльтеков Ю. А., см. Киселев А. В.
Эмануэль Н. М., см. Блюмберг Э. А.
— см. Кнорре Д. Г.
Эпельбаум В. А., см. Куцев В. С.
Этингоф Е. И., см. Степухович А. Д.

Юн-Пин К., см. Топчиева К. В.
Юрков В. А. и Криштал М. А. Электродные потенциалы сплавов трехкомпонентных систем с химическим соединением. 778.
Юхновский Г. Л., см. Луцкий А. Е.

Яницкая М. Е., см. Жуховицкий А. А.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ
к тому XXIX за 1955 г.

Абсорбция и люминесценция некоторых мезоалкил- и мезоарилпроизводных антрацена. 2209.
Автокатализ термического разложения перманганата калия. 135
Аддитивность температуры кипения вещества. 1145
Адсорбция ионов натрия на стекле Юза. 1870
— неравновесная. 232
— паров бензола на адсорбентах разной структуры. 663
— — н-бутана на стекле и силикагелях. 904
— — вблизи насыщения. 1010, 1755
— углекислого газа углем. 235
— химическая на полупроводниках. 485
— этилена и этана углем КАД. 236
Активность гетерогенных катализаторов с точки зрения теории активных ансамблей. 1650
— солей. 1622
Активности, коэффициент солей. 1617
— коэффициенты. 1429
Активные центры гидрирования этиленовых углеводородов. 142, 291
Алкилирование бензола олефинами. 2113
— — пропиленом, 1945
Алюминий, влияние электрополировки поверхности на физико-химические свойства. 682
Аммония фтороберриллат, параметры решетки. 287
Анизотропия теплового расширения в бензоле. 2074

Библиография. — О книге О. А. Есина и П. В. Гельда «Физическая химия пирометаллургических процессов». 946
— Рецензия на книгу Ан. Н. Несмеянова, А. В. Лапицкого и П. П. Руденко. «Получение радиоактивных изотопов». 2110
— Рецензия на книгу В. М. Латимера. «Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах». 2268
Рецензия на книгу М. Г. Гоникберга «Химическое равновесие и скорость реакции при высоких давлениях». 1139
Бирадикальное состояние молекулы окиси этилена. 77

Водород катодный. 480
Восстановление электрохимическое ниобия и титана. 818
Вязкость жидкостей и молекулярные постоянные. 1162
— —, применение Ф-шкалы для изображения температурной зависимости. 48
—, закономерности при смешении жидкостей. 209
— замещенных бензола. 1164
— и пластичность аморфных тел, теор 2007
— силикатных стекол, расчет. 1751
— стекол. 70
— —, эмпирические формулы для оп деления. 70
Вязкости в системе нитробензол — бе зол. 214
— в системе этиловый эфир — бензол. 2
— равнообъемных смесей растворов Na и NH_4Cl. 214

Гальваническое хромирование, исследование катодных процессов. 95
Гидролиз солей. 1640
Гидроперекиси органические, фотохим ческое разложение. 1624
Граница между областями разделения гиперконноды. 1799
— межфазовая, локализация процесса. 4
— разделения фаз, вывод уравнений. 179

Давление насыщенного пара анисового альдегида. 655
— насыщенного пара гидроксицитронеллаля, α-амилкоричного альдегида, метилового эфира гептинкарбоновой кислоты, изоамилсалицилата и бензилсалицилата. 655
— — — смеси этиловый спирт — 1,2-дихлорэтан. 618
— пара насыщенных и ненасыщенных растворов хлористого калия в соляной кислоте. 111
Давления парциальные компонентов системы толуол — 2,2,4-триметилпентан, зависимость от состава и температуры. 589
Двойной электрический слой, строение 446
Дегидратация гидроокиси алюминия, влияние примесей. 1876
Дейтерий, распределение при изотопном обмене водорода. 523
Диборан, колебательные спектры и структура. 1240
Дикетопиперазин, электронографическое исследование. 327
Динамика ионного обмена, теория. 1591, 1909
— и кинетика ионного обмена при режиме параллельного переноса. 1591
— — сорбции ионов Na^+, K^+ и Rb^+ на н-обменной смоле КУ-2. 1599
— обмена иона Na^+ 1912
— сорбции на угле. 1883
Дискуссия. Величина поверхности и каталитическая активность. 2086
— Заметка по теории пористых электродов. 1323

— Замечания по поводу статей М. Х. Карапетьянца. 1125
— К вопросу об энергии активации разряда иона водорода. 1513
— К вопросу о существовании H_2O_4. 744
— К ответу на «Замечания» [1] по поводу статей М. Х. Карапетьянца [2,3]. 1720
— Магнитный критерий типа связи в ковалентных комплексных соединениях. 1711
— Об уравнении кинетики адсорбции для активных углей. 933
— Об энергии активации разряда иона водорода и о проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике. 2249.
— О каталитической коррозии. 1921
— О механизме перенапряжения водорода на Ni, Pt и других металлах. 1508
— О некоторых неточностях теории абсолютных скоростей реакций. 1116
— О перенапряжении водорода на амальгамах. 390
Ответ Дж. Дж. Коулмену. 1325
Ответ на «Замечания» А. Ф. Капустинского. 1326
— Ответ на письмо А. А. Жуховицкого по поводу моей статьи «Об уравнении кинетики адсорбции для активных углей». 934
— Ответ на письмо А. Ф. Капустинского. 2090.
— Ответ на статью В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем». 2256
— О теории полярографических максимумов М. Штакельберга. 1318
— Теория концентрационной поляризации при нестационарном режиме. 734
Диссоциация кислот в растворах. 1050
— термическая дисульфида молибдена. 2256
— хлора, равновесная. 4
— электролитическая в системе анилин-уксусная кислота. 855
Диффузия внешняя и внутренняя при конверсии окиси углерода. 1391
Диффузии коэффициент некоторых веществ. 1564
— коэффициенты, определение из кинетических данных. 1187
— — Na^+ при обмене Na — H. 478
— — фосфорной кислоты. 2188
— — фосфорной кислоты в зерна активных углей. 2184

Емкость адсорбционная окиси магния с добавкой двуокиси олова. 562

Железа окислы, восстановление графитом. 272
Жидкости, уравнение состояния. 1221

Закон Коновалова, применимость к тройным системам раствор — пар. 2194
Звук, скорость распространения в жидкости. 671
—, — — в бензоле, растворах CH_3J и $C_6H_{11}N$ в бензоле и реагирующих $CH_3J + C_6H_{11}N$ в бензоле. 678
—, — —в CCl_4, растворах CH_3J и $C_6H_{11}N$ в CCl_4 и реагирующих $CH_3J + C_6H_{11}N$ в CCl_4. 679

Изатин, химическое строение. 1033
Изотерма адсорбции бензола, нитробензола и капроновой кислоты на стекле флинт. 1761
— — бутилового и гексилового спиртов на стекле К-8. 1757
— — гептилового спирта на стекле К-8. 1758
— октилового и нонилового спиртов на стекле К-8. 1759
— — паров бензола на саже. 665
— — — — на силикагелях. 664
Изотерма адсорбции н-пентана и н-гептана на стекле флинт. 1762
— — четыреххлористого углерода на стекле флинт и К-8. 1768
— — этилового, пропилового и бутилового спиртов и воды на стекле К-8. 1756
— — уксусной и масляной кислот на угле. 1884
— растворимости хлористого калия в соляной кислоте. 116
— сорбции муравьиной кислоты нефракционированной капроновой смолой, ее фракциями и димером ε-капролактама. 889
— — этилбензола полистиролом. 884
Изотермы, абсолютные адсорбции паров н-бутана. 908
— адсорбции н-бутана. 905
— адсорбционно-десорбционные. 319
— диэлектрической проницаемости системы хинолин—анилин и анилин — пиридин. 689
— молекулярных объемов. 229
— показателей преломления в системах с химическим взаимодействием. 877
— показателя преломления системы анилин — хинолин и анилин—пиридин. 688
— удельных весов.229

Кадмий, хлоридные комплексы. 2042
Катализ гомогенный H_2O_2 хроматом натрия. 84
— H_2O_2, влияние температуры. 87
Катализатор железоугольный, магнитные свойства в сильных полях. 1292
Катализаторы, адсорбционные, платиновые, рентгенографическое исследование. 157
— — смешанные, металлические. 917, 1696
— Pd-на-угле, изменение со временем. 760
— Pt-на-угле, изменение со временем. 766
Катодные процессы при гальваническом хромировании. 95
Кинетика алкилирования бензола пропиленом. 1945
— возбуждения молекул электромагнитными и механическими волнами. I. 2018
— гидратации диэтилового эфира. 2078
— гидрирования этилена на платинированном силикагеле. 148.
— — этиленовых углеводородов на двух- и одноатомных центрах. 292
— дегидратации этилового эфира. 2079
— —этилового спирта и диэтилового эфи-

ра на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. 1. 1678
— — этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. II. 1854
— жидкофазного окисления н-гептана, 2,2,4-триметилпентана, метилциклогексана, этилциклогексана, толуола, этилбензола и смеси н-октана и н-октенов. 794
— изотопного обмена бромом между $CHBr_3$ и NaBr*. 1144
— — — — — CH_2Br_2 и NaBr*. 1043
— — — — — $CH_3CHBrCH_3$ и NaBr*. 893
— — — — —$CH_2 = CH — CH_2Br$ и NaBr*. 895
— — —между CBr_4 и NaBr*. 1046
— — — иодом между CH_3CHJCH_3 и NaJ*. 893
— и механизм гетерогенных химических реакций. 39
— — реакции обмена группами RS между дисульфидами и тиолами. 576
— — распада углеводородов. VII. 2129
— окисления щавелевой кислоты азотной кислотой. 2163
— переноса серы из чугуна в шлак системы $CaO — Al_2O_3$. 2035
— и химизм взаимодействия эфира с двуокисью азота. 1569
— — окисления н-декана в присутствии солей карбоновых кислот. 710
— медленного окисления окиси углерода. 380
— накопления перекисей и альдегидов при окислении гексадиена — 2,4. 533
— образования аммиакатов $CdSO_4$, $NiSO_4$, $MnSO_4$, $CdCl_2$, $MnCl_2$ и $ZnCl_2$. 1065
— окисления железа. 352
— полимеризации изопрена в водных растворах эмульгатора и эмульсиях. 250
— разложения бикарбоната калия. 1173
— — взрывчатых веществ. 996
— — иона фторсульфоната в водных растворах. 1822
— растворения полидисперсной системы. 1181
— синтеза аммиака. 898
— сорбции полидисперсным поглотителем. 1353
— темновой реакции хлороводородной смеси. 3
— электрохимического окисления нафталина. 15
— электрохимического окисления α-нафтохинона и его смесей с нафталином. 23
Колебания в молекуле, приближенное решение задачи. 1807
Комплексообразование в расплавленных солях. 33
Конденсация капиллярная различных паров на крупнопористом силикагеле. 316 — поверхностная адсорбция паров. 1755
— — паров вблизи насыщения. 1010
Константа ионного обмена. 2147
— скорости процесса конверсии окиси углерода. 1394
— — реакции, определение из кинетических данных. 1186
— синтеза аммиака. 899
Константы активности двух- и одноатомных центров. 295
— диссоциации кислот. 1053
— кристаллического продукта пиролиза смеси бензола и окиси этилена. 81
— равновесия, графическое определение. 63
— скорости взаимодействия эфира с двуокисью азота. 1576
— — изотопного обмена двуокиси марганца с кислородом и водяным паром. 459
— — — — иодозамещенных метана. 1047
— — — — между галоидоалкидом и ионом галоида. 896
— — образования перекисей и непредельных альдегидов при окислении гексадиена-2,4. 537
— — окисления 1,4-нафтохинона. 693
— — — фталевого и малеинового ангидридов. 694
— — разложения иона фторсульфоната. 1823
— — распада гипохлорита кальция. 1023
— — — — натрия. 981
— — реакции полимеризации изопрена. 261
— — — хлороводородной смеси. 11
Коррозионное и электрохимическое поведение электрополированного алюминия. 668
Коррозия железа, зависимость от pH раствора. 350
Крекинг бутана. 2131
— н-октана. 2048
— пропана и изобутана. 2131
Кристаллизация солей из пересыщенных водных растворов. 607
Критика и библиография. Г. К. Боресков, «Катализ в производстве серной кислоты». 203

Летучесть, связь с растворимостью. 1988
Лития метаниобат, параметры решетки. 1201
— метатанталат, параметры решетки. 1201
Лучи рентгеновские, рассеяние смесями метанола с водой. 1456
Люминесценция и катализ. 1684

Магний хлористый, термодинамические свойства в расплавах. 51
Марганца двуокись, изотопный обмен с кислородом и водяным паром. 455
Миграции площадь. 149
Микроструктура и микротвердость сплавов в системе $TiB_2 — NbB_2$. 843
Микротвердость и хрупкость электролитических осадков меди. 170.
Метод В. Ф. Алексеева, новый вариант. 125, 271
— измерения начальной концентрации атомов кислорода в условиях струи. 539
— исследования равновесий в реакциях образования карбидов из окислов. 629
— квазистационарных концентраций Н. Н. Семенова-Боденштейна, условия применимости. 810
—, кинетический, применения меченых атомов. 1410
— определения метильных групп в полиэтилене, спектральный. 975

— оценки относительной прочности серных связей в вулканизаторах. 1284
— приближенного решения задачи о внутренней диффузии в зернах активного угля. 728
— радиоактивных индикаторов, исследование стеклянного электрода. 1866
— разделения газов, адсорбционный. 231
— расчета энтропии галоидных соединений одновалентных металлов. 788
— струйный, исследования кинетики реакций. 1113
Методы и техника физико-химического исследования. Измерение активности жидкостей, меченых радиоизотопами с мягким излучением. 1706
— — — — —, Прибор для графического построения производной функции. 930
— — — — —, Экспериментальное исследование кинетики реакций в жидкостях струйным методом. 1113
Механизм влияния переменного тока на строение осадков меди. 542
— действия антикоррозионных присадок к маслам. 1815
— каталитической дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира. 2079
— образования несимметричных кетонов. 2236
— окисления нафталина на ванадиевых катализаторах. 692
— — окиси углерода. 386
— торможения крекинга пропана и изобутана алленом. 2129
— электровосстановления анионов на ртутном электроде. 182
— **Модель** «металлическая» в применении к хлорбензолу. 1404
Молекулы полиакрилонитрила, длинноцепочечные, статистические данные. 244
Молекулярные объемы системы нитрат кадмия — нитрат серебра. 228
— постоянные и поверхностное натяжение жидкостей. 983
Момент дипольный хлорбензола. 1408

Напряжения внутренние осадков металлов. 186
— — — —, влияние добавок. 187
— — — —, зависимость от количества вещества. 189
— — электролитических осадков меди. 168
— — — — никеля. 374
Натяжение поверхностное ассоциированных жидкостей. 991
— — бензола, четыреххлористого углерода, диэтилового эфира и н-октана, расчет. 1008
— — жидкостей. 983
— — и плотность олова. 1603
— — — сплавов Sn — Zn и Sn — Cd 1605
— — кристаллического зародыша в растворе. 1777
— — растворов и расплавов монохлоруксусной кислоты. 430
— — сплавов Sn — Mn. 1605
Некролог — Илья Иванович Стрелков. 205

Области разделения фаз, вырожденные. 2067
Обмен ионный, теория динамики 1909
— химический в системе SO_2 — HSO_3', коэффициент разделения изотопов серы. 2247.
Объемные функции, новые. 646
Объемы молекулярные системы нитрат кадмия — нитрат калия. 227
— молярные, кажущиеся. 642
— — парциальные. 644
— удельные системы триэтиламин — вода. 555
— — — фенол—вода. 551
Окисление смесей олефиновых и парафиновых углеводородов. 82
Определение изотопного состава азота, спектрографическое. 1442.
Осадки меди механизм влияния переменного тока на строение. 542

Пассивирование железа. 2218
Перенапряжение водорода и емкость двойного слоя свинцового электрода. 435
— — на ртутном электроде в кислых растворах, содержащих поверхностно-активные органические вещества. 699
Пересыщение предельное, влияние скорости охлаждения. 1027
— — водных растворов KNO_3. 797
— — — — солей. 1396
Пиролиз окиси этилена в смеси с азотом. 77
Письма в редакцию. Влияние примеси внедренных атомов на распад сплавов. 1532
— — К вопросу об изотопном обмене водорода в насыщенных углеводородах. 750
— — Зависимость скорости распространения ультразвуковых волн от температуры и концентрации в смесях нормальных органических жидкостей. 1722
— —К вопросу об обработке кривых ликвидуса бинарных систем. 745
— — К вопросу о физических свойствах пленок переменного состава магний — сурьма. 1132
— — Классификация жидкостей по характеру когезионных сил. 1127.
— — Механизм аномальной ионной электропроводности. 1725
— — Об изменении малых коэффициентов диффузии. 1334.
— — Об изменении энтропии при химических реакциях в идеальных газах 943
— — Об определении термодинамических характеристик твердых растворов на основе применения радиоактивных индикаторов. 1338
— — Объемные эффекты в разветвленных полимерных цепях. 396
— —. Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях в системе аргон — аммиак. 1530
— —. О жидких сегнетоэлектриках. 1342
— —. О кинетике и механизме реакций, протекающих с участием твердых тел. 1136
— —. О межмолекулярных расстояниях в кристаллическом каучуке. 584
— —. О методах сравнительного расчета свойств веществ при различных условиях 1132.

— —. О методах сравнительного расчета различных свойств. 1328
— —. О мозаичных блоках кристаллического и плавленого кварца. 2096
— —. Определение состава и константы устойчивости комплексных ионов по кривой растворимости. 1728
— —. О связи между плотностями жидкости в тройной и критических точках. 392
— —. По поводу структуры однофтористой меди. 936
— —. Предшественники теории микрогальванич. элементов в России. 2261
— —. Рентгенографическое исследование продуктов конденсации бензола с диацетатами ацетиленовых гликолей. 2264
— —. Цепные структуры полуторных окислов As, Sb, Bi и B и теория теплоемкости. 198.
— —. Энтропия и ее применение в химической термодинамике. 1527
Плотность и вязкость некоторых ароматических углеводородов. 1204
— и молярные объемы водных растворов электролитов при больших разведениях. 463
— насыщенных растворов в системе с хлороформом. 266
— тока, влияние на продолжительность периодических колебаний при электроосаждении Cd. 957
— упаковки цепей полистирола, зависимость от молекулярного веса. 883
Поверхность в области образования одноатомных центров, оптические свойства. 301
—, вычисление величины по данным адсорбции паров. 1610
— ликвидуса двойных систем. 360
— удельная адсорбционной пленки. 321
— — шариков полистирола. 864
Подвижность ионов, температурные коэффициенты. 1585
Показатель преломления органических жидкостей. 356
Полимеры кристаллические, влияние молекулярного веса на механические свойства. 469
Полиморфизм монохлоруксусной кислоты, исследование. 428
Поляризация катодная. 450
— цинковых электродов. 1231
— электродная оксидных расплавов, содержащих SiO_2, CaO, MgO и Al_2O_3. 635
— — при высоких температурах. 566
— — эмпирическая формула зависимости во времени. 636
Полярография амальгамная. 1193
Потенциал изобарно-изотермический, графическое определение. 65
— — — образования гидроксоионов и гидроксикислот. 2204
Потенциал ионизации атомных ионов. 1031
— и полярографические характеристики Tl, Cd и Zn 783
— нулевого заряда ртути, влияние природы водного раствора. 220
— — —, связь с физико-химическими характеристиками металлов. 1847
— полуволны анодного окисления цинка, зависимость от концентрации. 1194
— стеклянного электрода, гистерезис. 1872
— структуры дикетопиперазина. 341
Ψ_1 **потенциал**, влияние на необратимый электродный процесс. 421
Потенциалы десорбции катионов триалкиламинов на отрицательно заряженной поверхности ртути, зависимость от молекулярного веса. 705
— динамические монокристаллов меди в фосфорной кислоте. 283
— ионизации атомных ионов, эмпирические формулы предвычисления. 1236
— металлов в расплавленных солях, электродные. 30
— нормальные электродов в метаноле. 1427
— нулевого заряда металлов побочных групп. 223
— нулевых зарядов металлов, связь с физическими свойствами. 219
— разложения галогенидов металлов. 29
— статистические монокристаллов меди в фосфорной кислоте. 289
— хлорных электродов. 776
— электродные монокристаллов меди в фосфорной кислоте. 281
Потенциалы электродные сплавов Pb — Cd — Sb, Sn — Zn — Sb, Bi — Sb — Cd 778
Правило о соприкасающихся областях разделения. 1797, 2065
— отбора для K — L переходов. 1790, 2065
Превращение обратимое, влияние на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. 2054.
Проводимость антрацена, зависимость от температуры и силы поля. 968
— окиси меди при каталитической реакции. 401
— полистирола, температурная зависимость. 968
Процесс катодный в алюминиевой ванне. 1668
— необратимый, электродный, на амальгамном капельном электроде, вывод основного уравнения. 410
Процессы электродные на амальгамном капельном электроде, теория. 409
— электрохимические в системах, содержащих гидроксиламин и ионы водорода. 1459
Прочность электрическая предельных жидких углеводородов. 1943
Работа выхода электрона окиси меди при каталитической реакции 401
Работы А. Н. Фрумкина и его школы (К шестидесятилетию со дня рождения). 1746
Равновесие в реакции восстановления TiO_2 углеродом. 597
— в системе аргон — кислород 1311
Равновесия в системе вода — этиловый спирт — фторид аммония. 602
Радикалы и свободные атомы, обнаружение. 1625
— свободные, образование в пламени. 1082
— $H^{\cdot}$ и $CH^{\cdot}_3$, взаимодействие с олефинами. 1974
Разряды в газах и пламени, спектроскопическое изучение. 1080
Растворение алюминия в соляной кислоте

и растворах щелочи, влияние добавок нитрофенолов и тиомочевины на скорость. 502
Растворимость взаимная в системе вода — изопропиловый спирт — дихлорэтан. 122
— — — вода — изопропиловый спирт — хлороформ. 265
— — — вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод. 268
— — —вода — метиловый спирт — дихлорэтан. 620
— — в тройных жидких системах. 120,263
— и относительная летучесть. 1470
— связь с летучестью. 1988
— селената свинца в водных растворах селенатов щелочных металлов. 128
— солей серебра. 1055
Растворы диметиланилина в кислотах, свойства. 881
— металлические, свойства. 1601
— сопряженные в системе вода — изопропиловый спирт — хлороформ, состав. 265
— — вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод, состав. 269
— — — вода — метиловый спирт — дихлорэтан, состав. 624.
Реакции цепные с вырожденным разветвлением, действие ингибиторов. 1285
—элементарные радикалов CH_3 и $H^{\cdot}$ с простейшими олефинами. 1974
Реакция конверсии окиси углерода. 1383
Редкоземельные элементы, азотнокислые соединения, структура. 314
Решетка гексагональная метаниобата и метатанталата лития, параметры. 1203
— кубическая, межплоскостные расстояния в монокристалле меди. 285
— ромбическая фтороберилата аммония, параметры. 290
Решетки азотнокислых соединений редкоземельных элементов, параметры. 314
Ряды металлов, электрохимические. 32

Самодиффузии коэффициенты Na^{24} в Na-катионитах. 478.
Самодиффузия и гидратация ионов в водных растворах. 1582
Свет, коэффициент отражения электрополированным алюминием. 682
Свинца изотопы, распределение между кристаллами и насыщенным раствором иодистого аммония. 1915
Свойства экстенсивные превращающихся систем, вывод основных уравнений. 1771
Связи водородные в кристаллах индиго. 876
— — в силанах. 730
— серные в вулканизаторах, превращение при термическом воздействии. 1278
Связь водородная, влияние на распределение энергии в спектрах. 1958
Солютропия в тройных жидких системах. 271
Сопротивление электрическое поверхности электрополированного алюминия. 683
Сорбция газов полидисперсными поглотителями. 1353
— ионообменная 476
— , кинетические стадии. 1365
— молекулярная, применение к изучению состояния добавок, вводимых в катализатор. 558
— смесей на угле, динамика. 1883
Спектр поглощения аммелида. 1938
— — аммелина. 1938
— — меламина и циануровой кислоты. 1939
Спектры инфракрасные поглощения триметилкарбинола и силанов. 731
— колебательные диборана. 1240
— — и электронные индиго и его галоидопроизводных. 867
— — этиленимина и его алкилзамещенных 518
— поглощения гидратированных ионов Ag^+, Tl^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{3+}, CrO_4^{2-}, J^-, зависимость от температуры. 1549.
— — и флуоресценции паров и растворов замещенных фталимидов. 1432
— — лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. 1304, 1447.
— — —трифенилметановых красителей. 1555.
— — производных антрацена. 2210
— — — триазина. 1937
— флуоресценции производных антрацена. 2213
— — производных фталимида. 305
Степени свободы в многокомпонентных системах. 1784
Структура 3,5-дихлор-4-нитроанилина, рентгенографическое исследование. 1248
— кристаллических и аморфных полимеров. 1273
— нафталина, кристаллическая и молекулярная. 1897
— стекла и прочность стеклянных волокон. 508

Теплоемкость в критической области расслаивания. 174
— в системе CH_3OH — C_6H_6. 1637
— гексакарбонила молибдена. 424
— кристаллического бисиликата натрия 201
— кристаллического B_2O_3. 199
— корунда. 1109
— растворов. 1634
— смеси нитробензол-гептан. 181
— системы триэтиламин — вода. 194
Теплопроводность водных растворов электролитов. 2222
—, уравнение при реакции кислородсодержащей смеси. 7
Теплосодержание водяного пара, вычисление. 1002
— корунда, удельное. 1110
— α-модификации окиси алюминия. 1105
Теплота активации разложения иона фторсульфоната. 1824
— гидратации ионов. 1265
— диссоциации воды. 1006
— парообразования н-бутана. Зависимость от температуры. 587
— — воды. Зависимость от температуры. 587
— —, связь с плотностью жидкости, ее насыщенного пара и поверхностным натяжением жидкостей. 1301
Теплоты дифференциальные адсорбции паров н-бутана. 908
— образования, графическое определение. 66

— — и сгорания алкенов, приближенные формулы расчета. 720
— парообразования, зависимость от температуры. 585
— смешения интегральные этилбензола и полистирола. 885.
Термическое разложение перманганата калия. 135
Термодинамика адсорбции н-бутана кремнеземом. 913
— двухфазных равновесий в одно- и двухкомпонентных системах. 1087
Термодинамические свойства органических соединений, графическое определение. 62
Тетраэтоксисилан, взаимодействие с $SnCl_4$, $SnBr_4$ и SnJ_4. 1646
Титрование водных растворов, физическое. 159.
Ток обмена, вычисление. 417
— — на амальгамном капельном электроде, уравнение необратимой волны. 414
— обменный, приведенный. 2155

Удельные веса и молекулярные объемы двойных систем из нитратов калия — кадмия и серебра — кадмия. 225
— — нитрата кадмия—нитрата калия. 227
— — системы нитрат кадмия — нитрат серебра. 228
Уравнение анодно-катодной волны. 2158
— состояния и термодинамические свойства неопентана и изобутана. 2230.
Уравнения де-Бройля, физическое истолкование. 1989

Фазовые переходы II рода и критические явления. 174, 194
Флуоресценция производных фталимида, спектры. 305
Фотопроводимость монокристаллов нафталина и антрацена. 971

Хроника. Выдающийся ученый Чехословакии Ярослав Гейровский (к 65-летию со дня рождения). 2266
—. Конференция по вопросам катализа в Париже. 1345
—. Николай Александрович Шилов (к 25-летию со дня смерти). 1730
—. Сессия Академии наук СССР, посвященная мирному использованию атомной энергии. 1736
—. Совещания по водородному обмену. 2105
—. Совещание по химической кинетике, катализу и реакционной способности. 1924
—. Современное состояние проблемы катализа и теоретические основы изыскания катализаторов. 1349
—. Т. Гроттус и его теория электролиза (к 150-летию первой теории электролиза). 2097
—. Ученые Китая обсуждают вопросы строения органических соединений. 1399

Цветность органических соединений, теория. 2173
Центры свечения кристаллофосфоров. I, строение. 1254

Частоты колебания $CHCl_3$ и CF_4 экспериментальные и вычисленные. 1812
— нулевые трехатомных симметричных гидридов и дейтеридов, вычисление. 1804

Экспресс-метод определения чистоты алкоксисиланов. 368
Электродвижущая сила химической цепи $Mg \mid MgCl_2 \mid Cl_2$. 52
— — цепей $Me(Hg)x \mid MeГ \mid AgГ$ — Ag. 1615
— — цепей в метаноле. 1426
— — цепи $Mg|MgCl_2 + KCl \mid Cl_2$. 57
— — — $Mg \mid MgCl_2 + LiCl \mid Cl_2$. 54
— — — $Mg \mid MgCl_2 + NaCl \mid Cl_2$. 54
— — — $Mg \mid MgCl_2 + RbCl \mid Cl_2$. 58
— — элемента со стеклянным электродом. 1870
Электродные свойства ионитовых мембран. 105
Электрод стеклянный, зависимость степени заполнения поверхности ионами Na^+ от pH. 2146
— —, ионный обмен. 2145
— —, исследование методом радиоактивных индикаторов. 1866
— хлорный. 772
Электролиз, изменение кислотности катодного пространства. 237
Электролитические осадки меди, механические свойства. 166
— — металлов. 185
— — никеля. 374
Электролиты, рассеивающая способность. 832
— термодинамические свойства в неводных растворах. 1614
Электронные уровни, смещение. 312
Электроосаждение кадмия в присутствии спиртов. 953
— меди из сульфатных ванн, влияние периодического изменения направления тока. 811
— металлических порошков. 345
— металлических порошков из растворов $CdSO_4$, $CuSO_4$ и $ZnSO_4$. 649
— цинка в присутствии солей Cu, As и Sb. 1234
Электропроводность $BeCl_2$. 1500
— кристаллов, полициклических соединений и других органических изоляторов. 1153.
— льда. 1372
— льда, зависимость от температуры. 1374
—, связь с миграцией энергии в белковых и других органических молекулах. 1537
— системы $BeCl_2$ — NaCl. 1502
— — пиперидин-аллиловое горчичное масло. 513
— сплавов системы TiB_2 — NbB_2. 843
— удельная системы $C_6H_5NO_2$ — $AlCl_3$ — LiCl. 658
Электрохимическое поведение кадмия в кислых растворах электролитов. 1477.
Энергии активации гидрирования этиленовых углеводородов. 298
— потенциальной постоянные диборана, расчет. 1241
— связи молекул гомологов бензола. 1217
Энергия активации взаимодействия эфира с двуокисью азота. 1576
— — вязкого течения стекол. 72
— — гидрирования C_2H_4, C_4H_8 и C_5H_{10} 156

— гомогенизации сплавов боридов ниобия и титана. 842
— двух- и одноатомных центров. 297
— дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира. 1861
— диффузионного процесса. 27
— изотопного обмена двуокиси марганца с кислородом и водяным паром. 460
— каталитического разложения метанола на ZnO/SiO_2. 1686
— каталитического разложения метанола на ZnS/Cu. 1690
— каталитического распада гипохлорита натрия. 980
— разложения бикарбоната калия. 1179
— распада H_2O_2. 94
— реакции окисления окиси углерода. 384
— — хлороводородной смеси. 11
— — электрохимического окисления нафталина. 19
— — — α-нафтохинона. 24
— самопроизвольного разложения гипохлорита кальция. 1025
— связь с температурой стеклования аморфных веществ. 1487
— эффективная алкилирования бензола пропиленом. 1953
— , Зависимость от потенциала анода при окислении нафталина. 18
— гидратации катионов, расчет. 2133
— поворотных изомеров простейших полимеров. 248
Энтальпия гексакарбонила молибдена. 424
Энтропия галоидных соединений одновалентных металлов, новый метод расчета. 788
— активации разложения иона фторсульфоната. 1824
— газообразных и жидких н-алканов и н-алкенов, приближенная формула расчета. 721
гексакарбонила молибдена. 424
— и степень необратимости процессов. 1147
— смешения этилбензола и полистирола, удельная. 885
Этилена окись, взаимодействие с ацетиленом и пропиленом. 79
— —, — с бензолом и толуолом. 80
— —, —с этиленом. 78
— —, особенности строения и свойств. 496
— —, поведение при повышенных температурах. 76
Эффект температурный, влияние концентрации при осаждении Cd, Cu и Zn. 651
— — при электроосаждении металлических порошков. 348
— — электроосаждения кадмия и меди 453

Явления критические. 1087

СОДЕРЖАНИЕ тома XXIX

ВЫПУСК 1

А. И. Розловский. Кинетика темповой реакции хлороводородной смеси. II. Обрыв цепей добавками кислорода 3
С. В. Горбачев и Я. И. Вабель. Кинетика электрохимического окисления нафталина в уксуснокислом растворе 15
С. В. Горбачев и Я. И. Вабель. Кинетика электрохимического окисления α-нафтохинона и его смесей с нафталином 23
Ю. К. Делимарский. Электродные потенциалы металлов в расплавленных солях 28
М. М. Павлюченко. Кинетика и механизм гетерогенных химических реакций, протекающих с участием твердых тел 39
Ю. И. Шиманский и С. Д. Равикович. О применении Ф-шкалы для изображения температурной зависимости вязкости жидкостей 48
Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко. Термодинамические свойства хлористого магния в расплавах: $MgCl_2$ — LiCl, $MgCl_2$ — NaCl, $MgCl_2$ — KCl, $MgCl_2$ — RbCl 51
П. Г. Маслов. К графическим методам определения термодинамических свойств органических соединений 62
Б. А. Поспелов. Вязкость некоторых стекол в интервале температур размягчения и отжига. II. Зависимость вязкости стекол от температуры . 70
П. В. Зимаков. Поведение окиси этилена при повышенных температурах 76
Г. А. Богданов и Г. Л. Петрова. Гомогенный катализ H_2O_2 хроматом натрия и новые перекисные соединения 84
А. И. Левин и А. И. Фаличева. Исследование катодных процессов при гальваническом хромировании 95
Е. А. Матерова, Ф. А. Кожакина и Б. П. Никольский. Исследование электродных свойств ионитовых мембран 105
А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин. Исследование давления пара насыщенных и ненасыщенных растворов хлористого калия в соляной кислоте 111
Н. А. Измайлов и А. К. Франке. Взаимная растворимость в тройных жидких системах. I. Система вода — изопропиловый спирт — дихлорэтан 120
Н. М. Селиванова и Р. Я. Богуславский. Растворимость селената свинца в водных растворах селенатов щелочных металлов . . . 128
И. И. Смирнова. Об автокатализе в твердых телах на примере термического разложения перманганата калия 135
А. Н. Мальцев и Н. И. Кобозев. Исследование активных центров гидрирования этиленовых углеводородов. I 142
С. И. Спиридонова. Физическое титрование водных растворов электролитов в присутствии индикаторов помутнения 159
Ю. С. Царева, В. Г. Солохина, Н. Т. Кудрявцев и А. Т. Ваграмян. Влияние поверхностно-активных веществ на механические свойства электролитических осадков меди 166
В. П. Скрипов и В. К. Семенченко. Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем 174
А. Т. Ваграмян и Ю. С. Царева. Внутренние напряжения электролитических осадков металлов 185
В. К. Семенченко и В. П. Скрипов. Фазовые переходы II рода и критические явления. VI. Влияние малых примесей на теплоемкость системы триэтиламин — вода в критической области расслаивания 194

Письма в редакцию

В. В. Тарасов. Цепные структуры полуторных окислов As, Sb, Bi и B и теория теплоемкости 198

Критика и библиография

Л. А. Николаев. Рецензия на книгу Г. К. Борескова «Катализ в производстве серной кислоты» 203

Хроника

А. Е. Луцкий, Г. Л. Юхновский и В. А. Ганенко. Илья Иванович Стрелков 205

ВЫПУСК 2

А. Б. Здановский. Закономерности изменения вязкости при смешении жидкостей . . . 209
Е. А. Укше и А. И. Левин. О связи потенциалов нулевых зарядов металлов с их физическими свойствами . . . 219
Н. П. Поповская и П. И. Проценко. Удельные веса и молекулярные объемы двойных систем из нитратов калия — кадмия и серебра — кадмия . . . 225
С. С. Багдасарьян. Адсорбционный метод разделения газов в непрерывнодействующих системах . . . 231
С. И. Березина, А. Ш. Валеев, Г. С. Воздвиженский, Т. Н. Гречухина и Г. П. Дезидерьев. К вопросу об изменении кислотности катодного пространства при электролизе . . . 237
Е. С. Роскин. К вопросу о некоторых статистических данных, характеризующих длинноцепочечные молекулы полиакрилонитрила в растворе . . 244
А. П. Шейнкер и С. С. Медведев. Исследование кинетики полимеризации изопрена в водных растворах эмульгатора и эмульсиях . . . 250
Н. А. Измайлов и А. К. Франке. Взаимная растворимость в тройных жидких системах. II. Система вода — изопропиловый спирт — хлороформ и вода — изопропиловый спирт — четыреххлористый углерод 263
В. И. Архаров, В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева и Г. И. Чуфаров. Исследование восстановления окислов железа графитом . . . 272
Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская. Электродные потенциалы монокристаллов меди в фосфорной кислоте . . . 280
Ю. П. Симанов, И. Н. Смирнова и А. В. Новоселова. К вопросу об индивидуальности соединения $(NH_4)BeF_3$ . . . 287
А. Н. Мальцев и Н. И. Кобозев. Исследование активных центров гидрирования этиленовых углеводородов. II. . . . 291
Б. С. Непорент, В. П. Клочков и О. А. Мотовилов. Изменение спектров флуоресценции производных фталимида при переходе от паров к растворам через критическое состояние . . . 305
В. И. Иверонова, В. П. Тарасова, З. К. Золина, Г. В. Мархасин и И. М. Суходрева. Структуры азотнокислых соединений редкоземельных элементов . . . 314
Н. Н. Авгуль, О. М. Джигити А. В. Киселев. Капиллярная конденсация различных паров на крупнопористом силикагеле . . . 316
Б. К. Вайнштейн. Электронографическое исследование дикетопиперазина . . . 327
Д. Н. Грицан, А. М. Булгакова и Н. Н. Багров. Применение термобатареи для измерения температурного эффекта на катоде при электроосаждении металлических порошков. . . . 345
Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде и З. Ф. Ошис. Зависимость скорости коррозии железа от pH раствора и пассивация металла в щелочных растворах . . . 350
А. Н. Никитина и В. М. Сафонова. Изменение показателя преломления органических жидкостей в широком интервале температур . . . 356
А. И. Кислова, В. И. Посыпайко и А. Г. Бергман. Вольфраматный и сульфатный обмен с участием щелочных металлов лития и калия в расплавах двойных систем . . . 359
А. П. Крешков, В. И. Елинек, И. П. Смиренкина и В. Д. Матвеев. Термографическое исследование некоторых алкоксисиланов в области фазового перехода от жидкого состояния к пару . . . 368
А. Г. Самарцев и Ю. В. Лызлов. Внутренние напряжения в электролитических осадках никеля . . . 374
В. И. Цветкова, В. В. Воеводский и Н. М. Чирков. Кинетика медленного окисления окиси углерода . . . 380

Дискуссия

Г. И. Волков. О перенапряжении водорода на амальгамах. . . . 390

Письма в редакцию

А. В. Воронель. О связи между плотностями жидкости в тройной и критической точках . . . 392
Ю. Б. Птицын. Объемные эффекты в разветвленных полимерных цепях 396

Хроника

Ученые Китая обсуждают вопросы строения органических соединений . . . 399

ВЫПУСК 3

В. И. Ляшенко и И. И. Степко. Изменение работы выхода и проводимости окиси меди при каталитической реакции 401
А. Г. Стромберг. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. II. Замедленный разряд — ионизация 409
Д. Н. Астров, Е. С. Ицкевич и К. А. Шарифов. Термодинамические исследования при низких температурах. VI. Теплоемкость гексакарбонила молибдена между 10,8 и 301° К. Энтальпия и энтропия $Mo(CO)_6$ при 298,16° К 424
Л. М. Катаева и З. С. Смуткина. Исследование полиморфизма монохлоруксусной кислоты 428
Я. М. Колотыркин и Н. Я. Бунэ. Перенапряжение водорода и емкость двойного слоя свинцового электрода 435
Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова. Катодная поляризация и температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков 450
Л. А. Касаткина и Г. К. Боресков. Изотопный обмен двуокиси марганца с кислородом и водяным паром 455
А. П. Руцков. К вопросу о точности определения плотностей и молярных объемов водных растворов электролитов при больших разведениях . . . 463
В. А. Каргин и Т. И. Соголова. Влияние молекулярного веса на механические свойства кристаллических полимеров 469
О. М. Мамонтова. О кинетике ионообменной сорбции 476
В. В. Монбланова и Н. И. Кобозев. К вопросу о природе катодного водорода 480
Ф. Ф. Волькенштейн и С. З. Рогинский. О ионной связи при химической адсорбции на полупроводниках 485
П. В. Зимаков. Об особенностях строения и свойств окиси этилена . . 496
И. Е. Титова и Г. И. Чуфаров. О действии добавок нитрофенолов и тиомочевины на скорость растворения алюминия в соляной кислоте и в растворах щелочи 502
Г. М. Бартенев и А. Н. Бовкуненко. Структура стекла и прочность стеклянных волокон 508
Н. А. Трифонов, К. И. Самарина и В. Ф. Усть-Качкинцев. Электропроводность системы пиперидин — аллиловое горчичное масло 513
Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени и Г. И. Браз. Колебательные спектры этиленимина и его алкилзамещенных. 518
Я. М. Варшавский и С. Э. Вайсберг. О распределении действия при изотопном обмене водорода 523
М. И. Гербер и М. Б. Нейман. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XXVIII. Кинетика накопления перекисей и альдегидов при окислении гексадиена-2,4 533
Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова. Определение начальной концентрации атомов кислорода химическим путем в условиях струи 539
К. М. Горбунова и А. А. Сутягина. О механизме влияния переменного тока на строение осадков меди. 542
И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова и Л. Р. Линшиц. Дилатометрические измерения двойных жидких систем в критической области 547
Г. М. Жаброва, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина. Применение молекулярной сорбции к изучению состояния добавок, вводимых в катализатор 558
О. А. Есин и Л. К. Гаврилов. Электродная поляризация при высоких температурах 566
Е. Н. Гурьянова и В. Н. Васильева. Кинетика и механизм реакции обмена группами RS между дисульфидами и тиолами 576

Письма в редакцию

А. И. Китайгородский и Ю. В. Мнюх. О межмолекулярных расстояниях в кристаллическом каучуке 584

ВЫПУСК 4

А. Ф. Фролов. Способ определения зависимости теплоты парообразования веществ от температуры 585
С. В. Горбачев и И. В. Кудряшов. Зависимость парциальных давлений компонентов системы толуол — 2,2,4-триметилпентан от состава и температуры 589

В. С. Куцев и Б. Ф. Ормонт. Исследование равновесия в реакции восстановления TiO_2 углеродом при высоких температурах. I 597
А. К. Жданов и М. А. Сарказов. Развновесия в системе вода — этиловый спирт — фторид аммония при 25° С 602
А. В. Шлыков и С. В. Горбачев. Исследование кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов 607
А. П. Торопов и Г. В. Никонович. Прибор для определения давления насыщенного пара динамическим методом для малых количеств жидкости 615
Н. А. Измайлов и А. К. Франке. Взаимная растворимость в тройных жидких системах. III. Система вода — метиловый спирт — дихлорэтан и некоторые закономерности растворения в системах со спиртами 620
В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт и В. А. Эпельбаум. Метод исследования равновесий в реакциях образования карбидов из окислов при высоких температурах 629
Л. К. Гаврилов и О. А. Есин. Изменение электродной поляризации со временем для оксидных расплавов 635
А. П. Руцков. О кажущихся и парциальных объемных величинах в водных растворах электролитов 642
Д. Н. Грицан и А. М. Булгакова. Влияние концентрации электролита на температурный эффект на катоде при электроосаждении металлических порошков 649
В. В. Серпинский, С. А. Войткевич и Н. Ю. Любошиц. Определение давления насыщенного пара некоторых душистых веществ. IV 653
М. Г. Владимирова и А. А. Фотиев. Исследование величин удельной электропроводности системы $C_6H_5NO_2$ — $AlCl_3$ — LiCl 658
А. В. Киселев и В. В. Куличенко. Адсорбция паров бензола выше и ниже температуры плавления на адсорбентах разной структуры . 663
И. Л. Розенфельд и П. В. Щиголев. Коррозионное и электрохимическое поведение электрополированного алюминия 668
Б. Б. Кудрявцев. Скорость распространения звука в жидкости . . . 671
Е. Ф. Дубинина и Б. Б. Кудрявцев. Скорость распространения звука в смеси химически реагирующих веществ 677
П. В. Щиголев. Влияние электрополировки на физико-химические свойства поверхности чистого алюминия 682
К. Н. Коваленко, О. А. Осипов и Н. А. Трифонов. Физико-химическое исследование систем, образованных анилином с хинолином и пиридином 685
И. И. Иоффе и Ю. Г. Шерман. Исследования в области кинетики и механизма парофазного окисления ароматических углеводородов. VI. Механизм окисления нафталина на ванадиевых катализаторах 692
Е. П. Андреева. Перенапряжение водорода на ртутном электроде в кислых растворах, содержащих поверхностно-активные органические вещества 699
Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль. Кинетика и химизм окисления н-декана в присутствии солей карбоновых кислот 710
П. Г. Маслов. О закономерностях для термодинамических свойств органических соединений в жидкой фазе 718
Д. П. Тимофеев. Распределение сорбированного пара в зернах активного угля при нелинейной изотерме адсорбции 723
В. И. Касаточкин, М. Ф. Шостаковский, О. И. Зильбербранд и Д. А. Кочкин. О водородных связях в силанолах 730

Дискуссия

В. Г. Левич. Теория концентрационной поляризации при нестационарном режиме 734
А. П. Пурмаль. К вопросу о существовании H_2O_4 744

Письма в редакцию

С. Д. Громаков и Л. М. Громакова. К вопросу об обработке кривых ликвидуса бинарных систем 745
Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг и М. Г. Ложкина. К вопросу об изотопном обмене водорода в насыщенных углеводородах 750

ВЫПУСК 5

Н. А. Фигуровский. Физическая химия в Московском университете за 200 лет 753
Д. В. Сокольский и Е. И. Гильдебранд. Изменение катализаторов Pd-на-угле со временем 760

Д. В. Сокольский и Е. И. Гильдебранд. Изменение катализаторов Pt-на-угле со временем 766
М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев и Л. Е. Ивановский. Хлорный электрод сравнения в расплавленных хлоридах 772
В. А. Юрков и М. А. Криштал. Электродные потенциалы сплавов трехкомпонентных систем с химическим соединением 778
Я. И. Турьян и М. А. Фишман. Полярографические характеристики и нормальный потенциал металла. III 781
Н. Н. Дрозин. Расчет энтропии галоидных соединений одновалентных металлов 788
Г. С. Шимонаев и И. В. Рожков. Жидкофазное окисление углеводородов в присутствии этиловой жидкости 791
С. В. Горбачев и А. В. Шлыков. Влияние степени очистки раствора на предельное пересыщение 797
Ю. С. Саясов и А. Б. Васильева. Обоснование и условия применимости метода квазистационарных концентраций Семенова — Боденштейна 802
Ю. Я. Вене и С. А. Николаева. Исследование влияния периодического изменения направления тока при электроосаждении меди из сульфатных ванн 811
Е. И. Крылов и В. С. Колеватова. Определение числа электронов, участвующих при электрохимическом восстановлении ниобия и титана 818
А. И. Федосов. Электрокапиллярное движение капель 822
Л. И. Каданер. К вопросу о рассеивающей способности электролитов . 832
Г. В. Самсонов и В. С. Нешпор. Исследование некоторых закономерностей образования сплавов изоморфных борилов 839
А. П. Пурмаль. О высшей перекиси водорода 846
Л. И. Антропов и М. Г. Смирнова. Об образовании сложных катионов в кислых растворах ацетона и щавелевой кислоты 850
С. П. Мискиджьян. Электролитическая диссоциация в неводных системах. III. Система анилин — уксусная кислота 855
Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, Е. Е. Зусман, М. В. Талаев и В. В. Филипповский. Определение удельной поверхности дисперсных тел по методу воздухопроницаемости 860
Д. Н. Шигорин, Н. С. Докунихин и Е. А. Грибова. Колебательные и электронные спектры индиго и его галоидопроизводных . . . 867
Б. В. Иоффе. Отрицательные изотермы показателей преломления в системах с химическим взаимодействием компонентов 877
Т. В. Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер. Влияние молекулярного веса полистирола на плотность упаковки его цепей. 883
В. А. Каргин и Т. В. Гатовская. Сорбционные свойства кристаллических полимеров 889
М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. II. Влияние изомеризации радикала и введения двойной связи на скорость изотопного обмена галоидалкила с ионами галоида 892
А. Н. Герасенкова, М. Т. Русов и О. А. Стрельцов. Кинетика синтеза аммиака на гладкой поверхности железного катализатора 898
А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков. Абсолютные изотермы адсорбции паров нормального бутана на стекле и силикагелях разной структуры . . 904
И. А. Зубович. Смешанные адсорбционные катализаторы. I. Активность смешанных металлических катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при разложении перекиси водорода 917

Методы и техника физико-химического исследования

К. В. Чмутов и В. Е. Ермишин. Прибор для графического построения производной функции 930

Дискуссия

А. А. Жуховицкий. Об уравнении кинетики адсорбции для активных углей 933
Д. П. Тимофеев. Ответ на письмо А. А. Жуховицкого по поводу моей статьи «Об уравнении кинетики адсорбции для активных углей» 934

Письма в редакцию

И. Г. Рысс. По поводу структуры однофтористой меди 936
М. Х. Карапетьянц. О методах сравнительного расчета свойств веществ в рядах подобных соединений 938
В. А. Киреев. Об изменении энтропии при химических реакциях в идеальных газах 943

Библиография

Л. А. Шварцман, В. И. Малкин. О книге О. А. Есина и П. В. Гельда «Физическая химия пирометаллургических процессов». Часть II. 946

ВЫПУСК 6

Д. Н. Грицан, Д. С. Шун и Б. М. Булгаков. Периодические явления при электроосаждении кадмия в присутствии спиртов 953
Н. В. Риль. Электропроводность кристаллов полициклических соединений и других органических изоляторов. I 959
Л. И. Тарутина. Спектральный метод количественного определения метильных групп в полиэтилене 975
Ф. М. Перельман и А. Я. Зворыкин. Энергия активации реакции каталитического распада гипохлорита натрия 980
А. Е. Луцкий. Молекулярные постоянные и поверхностное натяжение жидкостей 983
М. М. Павлюченко. Кинетика разложения взрывчатых веществ . . . 996
И. Г. Керимов, А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов. Об определении термодинамических характеристик методом измерения давления взрыва в замкнутом объеме 1001
Е. С. Роскин. Об одном косвенном методе определения поверхностного натяжения неполярных жидкостей. 1007
Б. В. Дерягин и З. М. Зорин. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. I. 1010
А. Ю. Прокопчик. О самопроизвольном разложении гипохлорита кальция в водном растворе 1020
А. В. Шлыков и С. В. Горбачев. Влияние скорости охлаждения на предельное пересыщение 1027
П. В. Немцев. Об одной формуле для потенциалов ионизации атомных ионов 1031
Д. Н. Шигорин. Исследование химического строения изатина и его солей методом инфракрасных спектров поглощения 1033
М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов. Исследование влияния структуры молекул на скорость ионных и атомных реакций изотопного обмена. III. Влияние накопления атомов галоида у атома углерода на скорость ионного изотопного обмена галоидопроизводных метана 1042
Н. А. Измайлов и В. Н. Измайлова. Влияние сольватации ионов и молекул на диссоциацию кислот в растворах 1050
М. М. Павлюченко и Г. А. Лазерко. Влияние температуры на кинетику образования аммиакатов сернокислых и хлористых солей . . 1064
Г. П. Корнейчук, Я. В. Жигайло, В. А. Ройтер и И. П. Гаркавенко. Роль макрокинетических факторов в процессе каталитического окисления нафталина на плавленой пятиокиси ванадия 1073
В. С. Россихин и И. Л. Цикора. Спектроскопическое изучение высокочастотных разрядов в газах и пламени при атмосферном давлении 1080
И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова. Критические явления . . 1087
Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский. Теплосодержание α-модификации окиси алюминия (корунда) при высоких температурах 1105

Методы и техника физико-химического исследования

Л. А. Николаев и С. И. Папко. Экспериментальное исследование кинетики реакций в жидкостях струйным методом 1113

Дискуссия

В. А. Пальм. О некоторых неточностях теории абсолютных скоростей реакций 1116
А. Ф. Капустинский. Замечания по поводу статей М. Х. Карапетьянца 1125

Письма в редакцию

В. В. Михайлов. Классификация жидкостей по характеру когезионных сил 1127
Г. А. Куров. К вопросу о физических свойствах пленок переменного состава системы магний — сурьма 1130
М. Х. Карапетьянц. О методах сравнительного расчета свойств веществ при различных условиях 1132
Б. В. Ерофеев. О кинетике и механизме реакций, протекающих с участием твердых тел 1136

Библиография

И. Р. Кричевский. Рецензия на книгу М. Г. Гоникберга «Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях» 1139

ВЫПУСК 7

П. А. Голяков. Аддитивность температуры кипения вещества 1145
Л. Э. Левин. Энтропия и степень необратимости процессов 1147
Н. В. Риль. Электропроводность кристаллов полициклических соединений и других органических изоляторов. II 1152
А. Е. Луцкий. Молекулярные постоянные и вязкость жидкостей. II . . . 1162
М. М. Павлюченко и Е. Н. Вайнштейн. Кинетика разложения бикарбоната калия 1173
Г. А. Аксельруд. Кинетика растворения полидисперсной смеси . . . 1181
К. Н. Белоногов и Б. И. Попов. К вопросу об определении константы скорости реакции и эффективного коэффициента диффузии внутри пористого катализатора из кинетических данных 1187
А. И. Зебрева, М. Т. Козловский и С. П. Бухман. Некоторые вопросы амальгамной полярографии. 1193
А. В. Лапицкий и Ю. П. Симанов. Метаниобат и метатанталат лития 1201
А. А. Мамедов и Г. М. Панченков. Температурная и концентрационная зависимость плотности вязкости двойных систем некоторых ароматических углеводородов 1204
И. А. Селицкий. Уравнение состояния жидкостей. 1221
Н. Т. Кудрявцев и А. Г. Атанасянц. Причины образования губки на катоде при цинковании из кислых растворов в присутствии солей электроположительных металлов 1227
П. В. Немцев. О некоторых формулах потенциалов ионизации атомных ионов 1236
Л. М. Свердлов и И. Н. Зайцева. Колебательные спектры и структура диборана 1240
Г. С. Жданов и Г. А. Гольдер. Рентгенографическое исследование структуры 3,5-дихлор-4-нитроанилина 1248
О. М. Полторак и А. В. Лавров. О строении центров свечения кристаллофосфоров. I 1254
В. Н. Кондратьев и Н. Д. Соколов. О теплоте гидратации ионов 1265
В. А. Каргин и Г. С. Маркова. Электронографическое исследование полимеров. III. Изучение изменений в структуре кристаллических и аморфных полимеров с температурой 1273
Н. Н. Тихомирова и А. С. Кузьминский. Превращение серных связей в вулканизатах при термическом воздействии 1278
Д. Г. Кнорре. О некоторых особенностях действия ингибиторов в цепных реакциях с вырожденным разветвлением при квадратичном обрыве цепей 1285
В. Б. Евдокимов. Магнитные свойства железоугольных катализаторов в сильных полях 1292
Р. З. Магарил. Связь теплоты парообразования с плотностью жидкости и ее насыщенного пара и поверхностным натяжением жидкости 1301
А. Т. Вартанян. Спектры поглощения лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. I. Лейко-основания тиазиновых и оксазиновых красителей в кислых растворах. 1305
В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский. Исследование равновесия жидкость — пар в системе аргон — кислород 1311

Дискуссия

А. Н. Фрумкин. О теории полярографических максимумов М. Штакельберга 1318
Дж. Дж. Коулмен. Заметка по теории пористых электродов 1323
М. Д. Кочергинский, П. Д. Луковцев. Ответ Дж. Дж. Коулмену 1325
М. Х. Карапетьянц. Ответ на «Замечания» А. Ф. Капустинского 1326

Письма в редакцию

М. Х. Карапетьянц. О методах сравнительного расчета различных свойств 1328
А. А. Жуховицкий и В. А. Геодакян. Об измерении малых коэффициентов диффузии 1334
А. А. Жуховицкий, М. Е. Яницкая и С. Н. Крюков. Об определении термодинамических характеристик твердых растворов на основе применения радиоактивных индикаторов 1338
В. К. Семенченко и М. Азимов. О жидких сегнетоэлектриках 1342

Хроника

Л. А. Николаев. Конференция по вопросам катализа в Париже . . . 1345
Е. И. Клабуновский. Современное состояние проблемы катализа и теоретические основы изыскания катализаторов 1349

ВЫПУСК 8

А. М. Розен и Я. В. Шевелев. Сорбция газов полидисперсными поглотителями 1353
Н. В. Риль. Электропроводность льда 1372
К. Н. Белоногов и Б. И. Попов. Исследование роли процессов переноса вещества в реакции конверсии окиси углерода 1383
С. В. Горбачев и А. В. Шлыков. Зависимость предельного пересыщения солей от температуры и устойчивость растворов 1396
Т. Н. Рекашева. «Металлическая» модель в применении к молекуле хлорбензола 1404
А. Ф. Луковников и М. Б. Нейман. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма химических и биохимических процессов. IV. Образование CO и CO_2 при окислении бутана 1410
Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. I. Исследование растворов KBr, NaBr и NaJ в метаноле 1422
В. П. Клочков. Зависимость сплошных спектров поглощения и флуоресценции паров и растворов замещенных фталимидов от температуры и растворителя 1432
А. И. Горбунов и П. А. Загорец. Спектрографическое определение изотопного состава азота 1442
А. Т. Вартанян. Спектры поглощения лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. II. Лейко-основания тиазиновых и оксазиновых красителей в твердом состоянии 1447
И. В. Радченко и Ф. К. Шестаковский. Рассеяние рентгеновских лучей смесями метанола с водой 1456
С. И. Жданов и А. Н. Фрумкин. Об электрохимических процессах в системах, содержащих гидроксиламин и ионы водорода 1459
В. Б. Коган. О связи между растворимостью и относительной летучестью 1470
Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева. Электрохимическое поведение кадмия в кислых растворах электролитов. Влияние добавок галоидных солей калия 1477
Г. М. Бартенев и И. А. Лукьянов. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации 1486
Ю. К. Делимарский, И. Н. Шейко и В. Г. Фещенко. Исследование электропроводности системы хлористый бериллий — хлористый натрий. 1499

Дискуссия

П. Д. Луковцев и С. Д. Левина. О механизме перенапряжения водорода на Ni, Pt и других металлах 1508
М. И. Темкин и А. Н. Фрумкин. К вопросу об энергии активации разряда иона водорода 1513

Письма в редакцию

Д. Н. Андреевский. Энтропия и ее применение в химической термодинамике 1527
Д. С. Циклис и Ю. Н. Васильев. Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях в системе аргон — аммиак. 1530
М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов. Влияние примеси внедренных атомов на распад сплавов 1532

ВЫПУСК 9

Н. В. Риль. О связи между электропроводностью и миграцией энергии в белковых и других органических молекулах. 1537
С. В. Горбачев и П. А. Загорец. Влияние температуры на спектры поглощения растворов электролитов 1549
А. Т. Вартанян. Спектры поглощения лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. III. Лейко-основания трифенилметановых красителей. 1555
В. А. Маринин. Коэффициент диффузии некоторых веществ в смесях глицерин — вода 1564
Э. А. Блюмберг, В. Л. Пикаева и Н. М. Эмануэль. Кинетика и химизм взаимодействия эфира с двуокисью азота в газовой фазе 1569
О. Я. Самойлов. Самодиффузия и гидратация ионов в водных растворах 1582
О. М. Тодес и В. В. Рачинский. Теория динамики ионного обмена I. Динамика и кинетика ионного обмена при режиме параллельного переноса 1591

Н. Л. Покровский и М. Саидов. Свойства металлических растворов. V. О влиянии цинка, алюминия, кадмия, марганца и висмута на свойства жидкого и твердого олова 1601
М. И. Темкин. Вычисление величины поверхности по данным адсорбции паров 1610
Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. II. Исследование растворов NaBr, NaJ и KBr в этаноле и NaJ в нормальном бутаноле и изменение энергии ионов при перемене растворителей 1614
А. В. Карякин, В. А. Никитин и А. Н. Сидоров. Фотохимическое разложение органических гидроперекисей 1624
В. П. Скрипов. К вопросу о теплоемкости растворов 1634
В. В. Удовенко и Л. А. Введенская. К вопросу о гидролизе солей 1640
Ю. Н. Вольнов. Изучение взаимодействия тетраэтоксисилана с хлорным, бромным и иодным оловом 1646
О. М. Полторак. Активность гетерогенных катализаторов с точки зрения теории активных ансамблей. I. Металлические кристаллы 1650
Л. Н. Антипин. Исследование катодного процесса в алюминиевой ванне 1668
К. В. Топчиева и К. Юн-Пин. Кинетика дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. I. 1678
И. В. Крылова, М. Н. Данчевская и Н. И. Кобозев. Люминесценция и катализ. I. Природа активных центров катализаторов — кристаллофосфоров 1684
И. А. Зубович. Смешанные адсорбционные катализаторы. II. Активность смешанных металлических катализаторов на сульфатах щелочно-земельных металлов при восстановлении м-нитрофенола 1696

Методы и техника физико-химического исследования

Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин. Измерение активности жидкостей, меченных радиоизотопами с мягким излучением 1706

Дискуссия

К. П. Медведев. Магнитный критерий типа связи в ковалентных комплексных соединениях 1711
М. Ф. Капустинский. К «Ответу на «Замечания» [1] по поводу статей М. Х. Карапетьянца [2, 3] 1720

Письма в редакцию

Н. А. Дмитриева. Зависимость скорости распространения ультразвуковых волн от температуры и концентрации в смесях нормальных органических жидкостей 1722
А. В. Измайлов. Механизм аномальной ионной электропроводности 1725
В. В. Фомин. Определение состава и константы устойчивости комплексных ионов по кривой растворимости 1728

Хроника

Б. М. Беркенгейм, Н. Н. Семенов, В. В. Серпинский. Николай Александрович Шилов. (К 25-летию со дня смерти) 1730
Сессия Академии наук СССР, посвященная мирному использованию атомной энергии 1736

ВЫПУСК 10

Работы А. Н. Фрумкина и его школы в области поверхностных явлений и кинетики электродных процессов. (К шестидесятилетию со дня рождения академика А. Н. Фрумкина) *П. А. Ребиндер, П. И. Долин, Б. Н. Кабанов* 1746
М. В. Охотин. Расчет вязкости силикатных стекол в интервале 10^8—10^{10} пуазов 1751
Б. В. Дерягин и З. М. Зорин. Исследования поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения оптическим микрополяризационным методом. II 1755
А. В. Воронов. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. I. Основные уравнения для экстенсивных свойств превращающейся системы 1771
С. В. Горбачев и А. В. Шлыков. К вопросу о поверхностном натяжении кристаллического зародыша в растворе 1777

Л. С. Палатник и А. И. Ландау. Исследование процессов, протекающих с изменением числа степеней свободы в многокомпонентных гетерогенных системах. I 1784
В. П. Морозов. О вычислении нулевых частот трехатомных симметричных гидридов и дейтеридов 1804
А. С. Свердлин и И. Н. Годнев. О применении нулевых приближений и парциальных частот для приближенного решения задачи о колебаниях в молекуле 1807
Ю. С. Заславский, С. Э. Крейн и Р. Н. Шнеерова. Исследование механизма действия антикоррозионных присадок к маслам методом радиоактивных индикаторов 1815
И. Г. Рысс и Т. А. Грибанова. Кинетика разложения иона фторсульфоната в водных растворах 1822
Г. М. Флорианович и А. Н. Фрумкин. О механизме электровосстановления анионов на ртутном электроде 1827
В. М. Новаковский, Е. А. Укше и А. И. Левин. О связи между потенциалом нулевого заряда и физико-химическими характеристиками металлов 1847
К. В. Топчиева, К. Юн-Пин. Кинетика дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. II 1854
Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев. Исследование стеклянного электрода методом радиоактивных индикаторов 1866
В. А. Комаров и Е. А. Черникова. Влияние примесей некоторых гидроокисей на процесс дегидратации гидроокиси алюминия 1876
А. Н. Харин и Е. М. Лотменцева. Исследование динамики адсорбции смесей веществ из водных растворов на угле с применением радиоактивных индикаторов 1883
В. М. Кожин и А. И. Китайгородский. Низкотемпературные исследования структуры ароматических соединений. III. Кристаллическая молекулярная структура нафталина 1897
О. М. Тодес и В. В. Рачинский. Теория динамики ионного обмена. II. Динамика обмена при вогнутой изотерме 1909
М. С. Меркулова. Распределение изотопов свинца между кристаллами и насыщенным раствором иодистого аммония при температуре 25° 1915

Дискуссия

С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер. О каталитической коррозии. (В связи со статьей Кэртона и Туркевича [1]) . . 1921

Хроника

Н. М. Эмануэль. Совещание по химической кинетике, катализу и реакционной способности 1924

ВЫПУСК 11

А. И. Финкельштейн и В. И. Заграничный. Спектры поглощения производных триазина в ультрафиолетовой области 1937
А. А. Воробьев и А. Ф. Колганов. К вопросу о связи электрической прочности жидких диэлектриков с их физикохимическими свойствами 1942
Х. Р. Рустамов, Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков. Алкилирование бензола олефинами. I. 1945
Д. Н. Шигорин и Н. С. Докунихин. Природа водородной связи и ее влияние на колебательные и электронные спектры молекул 1958
А. Д. Степуховичи и Е. И. Этингоф. Стерические факторы элементарных обратимых реакций взаимодействия $\dot{H}$ и $\dot{C}H_3$ — радикалов с простейшими олефинами 1794
В. Б. Коган. К вопросу о свойствах трехкомпонентных азеотропных смесей, образованных компонентами с ограниченной взаимной растворимостью 1984
Н. И. Кобозев. О физическом истолковании уравнений де-Бройля . . 1989
Г. М. Бартенев. К теории вязкости и пластичности аморфных веществ и дисперсных систем 2007
С. С. Васильев. Кинетика возбуждения молекул электромагнитными и механическими волнами. I. Значение циклизации свободной энергии при возбуждении молекул в структурных ансамблях 2018
О. В. Травин и Л. А. Шварцман. Кинетика переноса серы из чугуна в шлак системы $CaO — Al_2O_3$ 2031
В. В. Фомин, Л. Н. Федотова, В. В. Синьковский и М. А. Андреева. Изучение хлоридных комплексов кадмия при помощи анионитов 2042

Т. И. Андрианова. Крекинг н-октана на алюмосиликатном катализаторе . . . 2048
Л. С. Палатник и А. И. Ландау. Исследование процессов, протекающих с изменением числа степеней свободы в многокомпонентных гетерогенных системах. II . . . 2054
В. М. Кожин и А. И. Китайгородский. Низкотемпературные исследования структуры ароматических соединений. IV Анизотропия теплового расширения в бензоле . . . 2074
К. В. Топчиева и К. Юн-Пин. О механизме каталитической дегидратации этилового спирта и диэтилового эфира . . . 2076
А. Н. Зеликман и О. Е. Крейн. Исследование термической диссоциации дисульфида молибдена . . . 2081

Дискуссия

Г. К. Боресков. Величина поверхности и каталитическая активность платины, нанесенной на силикагель . . . 2086
М. Х. Карапетьянц. Ответ на письмо А. Ф. Капустинского . . . 2090

Письмо в редакцию

Н. А. Шишаков. О мозаичных блоках кристаллического и плавленого кварца . . . 2096

Хроника

Ю. И. Соловьев. Т. Гроттус и его теория электролиза (к 150-летию первой теории электролиза) . . . 2097
Совещание по водородному обмену . . . 2105

Библиография

И. Е. Старик, А. Н. Мурин и В. Д. Нефедов. Рецензия на книгу Ан. Н. Несмеянова, А. В. Лапицкого и П. П. Руденко «Получение радиоактивных изотопов» . . . 2110

ВЫПУСК 12

Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков. Алкилирование бензола олефинами. I . . . 2113
А. В. Воронов. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. II. Аномалии в изменениях экстенсивных свойств, вызываемые протеканием обратимого превращения 2120
А. Д. Степухович и Л. В. Деревенских. Кинетика и механизм распада углеводородов. VII. Кинетика и механизм распада газообразных алканов в присутствии аллена . . . 2129
В. А. Михайлов и С. И. Дракин. Расчет энергии гидратации катионов . . . 2133
Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев. Об ионном обмене на стеклянном электроде . . . 2145
А. Г. Стромберг. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. III. Приведенный ток обмена и уравнение анодно-катодной волны . . . 2152
И. А. Миркин и В. С. Колтунов. К кинетике реакции окисления щавелевой кислоты и оксалатов азотной кислотой в водном растворе . . . 2163
Б. И. Степанов. К теории цветности органических соединений. I . . . 2173
И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин. Исследование внутренней диффузии растворенных веществ в зернах активного угля с применением радиоактивных индикаторов . . . 2185
А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский. О применимости первого закона Коновалова к тройным системам раствор — пар . . . 2194
Н. В. Аксельруд. Изобарно-изотермические потенциалы образования гидроксоионов и труднорастворимых гидрокислот . . . 2204
А. С. Черкасов. Исследование абсорбции и люминесценции некоторых мезоалкил- и мезоарилпроизводных антрацена . . . 2209
И. Б. Рабинович, В. И. Веселовский и Л. Боков. Фотогальваническое исследование пассивирования железа в азотной кислоте 2218
А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин. Теплопроводность водных растворов электролитов. 1. Экспериментальное исследование водных растворов. I. Экспериментальное исследование водных растворов KF, LiCl, NaCl, KCl, CsCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, Na_2SO_4, $BeSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$ 2222
Я. З. Казавчинский и О. И. Катхе. Уравнение состояния и термодинамические свойства неопентана и изобутана . . . 2230

В. Д. Нефедов, М. А. Торопова и И. А. Скульский. Применение C^{14} для изучения механизма каталитического образования несимметричных кетонов 2236
А. М. Агальцов и Я. Д. Зельвенский. Коэффициент разделения изотопов серы при химическом обмене в системе SO_2 — HSO_3 2244

Дискуссия

С. М. Полторак. Об энергии активации разряда иона водорода и проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике 2249
И. Р. Кричевский. Ответ на статью В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем» [1] 2256

Письма в редакцию

Н. В. Мартинец. Предшественники теории микрогальванических элементов в России 2261
Ю. Т. Стручков. Рентгенографическое исследование продуктов конденсации бензола с диацетатами ацетиленовых гликолей 2264

Хроника

Г. П. Славнин. Выдающийся ученый Чехословакии Ярослав Гейровский (к 65-летию со дня рождения) 2266

Библиография

И. А. Киховский. Рецензия на книгу В. М. Латимера «Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах» 2268
Авторский и предметный указатели к XXIX тому за 1955 г. 2274

СОДЕРЖАНИЕ

Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков. Алкилирование бензола олефинами. II 2113

А. В. Воронов. О влиянии обратимого превращения на характер зависимости свойств системы от обобщенных сил. II. Аномалии в изменениях экстенсивных свойств, вызываемые протеканием обратимого превращения 2120

А. Д. Степухович и Л. В. Деревенских. Кинетика и механизм распада углеводородов. VII. Кинетика и механизм распада газообразных алканов в присутствии аллена 2129

В. А. Михайлов и С. И. Дракин. Расчет энергии гидратации катионов 2133

Н. А. Измайлов и А. Г. Васильев. Об ионном обмене на стеклянном электроде. 2145

А. Г. Стромберг. Теория электродных процессов на амальгамном капельном электроде. III. Приведенный ток обмена и уравнение анодно-катодной волны 2152

И. А. Миркин и В. С. Колтунов. К кинетике реакции окисления щавелевой кислоты и оксалатов азотной кислотой в водном растворе . . . 2163

Б. И. Степанов. К теории цветности органических соединений. I . . . 2173

И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин. Исследование внутренней диффузии растворенных веществ в зернах активного угля с применением радиоактивных индикаторов. 2185

А. В. Сторонкин и А. Г. Морачевский. О применимости первого закона Коновалова к тройным системам раствор — пар 2194

Н. В. Аксельруд. Изобарно-изотермические потенциалы образования гидроксоионов и труднорастворимых гидроксикислот 2204

А. С. Черкасов. Исследование абсорбции и люминесценции некоторых мезоалкил- и мезоарилпроизводных антрацена 2209

И. Б. Рабинович, В. И. Веселовский и Л. Н. Боков. Фотогальваническое исследование пассивирования железа в азотной кислоте . . . 2218

А. Ф. Капустинский и И. И. Рузавин. Теплопроводность водных растворов электролитов. I. Экспериментальное исследование водных растворов KF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, Na_2SO_4, $BeSO_4$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $AlCl_3$. 2222

Я. З. Казавчинский и О. И. Катхе. Уравнение состояния и термодинамические свойства неопентана и изобутана 2230

В. Д. Нефедов, М. А. Торопова и И. А. Скульский. Применение C^{14} для изучения механизма каталитического образования несимметричных кетонов 2236

А. М. Агальцов и Я. Д. Зельвенский. Коэффициент разделения изотопов серы при химическом обмене в системе SO_2 — HSO_3' 2244

Дискуссия

О. М. Полторак. Об энергии активации разряда иона водорода и проблеме абсолютного потенциала в электрохимической кинетике. 2249

И. Р. Кричевский. Ответ на статью В. П. Скрипова и В. К. Семенченко «Фазовые переходы II рода и критические явления. V. О максимуме теплоемкости в критической области расслаивания двойных жидких систем» 2256

Письма в редакцию

Н. В. Мартинец. Предшественники теории микрогальванических элементов в России 2261

Ю. Т. Стручков. Рентгенографическое исследование продуктов конденсации бензола с диацетатами ацетиленовых гликолей 2264

Хроника

Г. П. Славнин. Выдающийся ученый Чехословакии Ярослав Гейровский (к 65-летию со дня рождения) 2266

Библиография

И. А. Каковский. Рецензия на книгу В. М. Латимера «Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах». 2268

Авторский указатель к XXIX тому за 1955 г. 2274

Предметный указатель к XXIX тому за 1955 г. 2284

Содержание тома XXIX 2292

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

С вып. 1—1956 г. Редакция Журнала физической химии будет помещать краткое резюме к каждой статье на английском языке. В соответствии с этим Редакция доводит до сведения авторов, что к статьям, направляемым в Журнал физической химии необходимо прилагать резюме, объем которого не должен превышать 15 строк. Резюме может быть написано и на русском языке; в этом случае Редакция выполнит перевод своими средствами.

С 1.I—1956 г. рукописи без резюме Редакцией рассматриваться не будут.

ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ

О. Я. Самойлова

«САМОДИФФУЗИЯ И ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

Журнал физической химии, 29, вып. 9, 1955 г.

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
1587	5 снизу	$0{,}0034\frac{1}{1+\alpha e^{x}}$	$0{,}0034\ x\frac{1}{1+\alpha e^{x}}$

Т-10232. Подписано к печати 13/XII 1955 г. Тираж 4450 экз. Зак. 1921.
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. лист. 6. Печ. л. 16,44. Уч.-изд. л. 19,1

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 18 руб.

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА НА 1956 ГОД

на „РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ“

подготовляемый Институтом научной информации Академии наук СССР

Журнал реферирует материалы из всех отечественных и около 9000 иностранных научных и научно-технических периодических и непериодических публикаций, поступающих из 80 стран мира.

В журнале публикуются также данные о новых патентах, книгах и диссертациях.

Журнал рассчитан на широкие круги научных работников, профессорско-преподавательский состав, аспирантов, студентов, работников заводских лабораторий, инженерно-технический персонал, работающий в различных областях промышленности и сельского хозяйства, а также на преподавателей средних школ.

Выпускаются следующие серии «Реферативного журнала»:

Название серий	Количество номеров в год	Подписная цена на год
СЕРИИ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ИЗДАТЕЛЬСТВОМ АН СССР		
1. АСТРОНОМИЯ И ГЕОДЕЗИЯ	12	91.20
2. БИОЛОГИЯ	24	408.
3. ГЕОГРАФИЯ	12	240.
4. МАТЕМАТИКА	12	108.
5. МЕХАНИКА	12	91.20
6. ФИЗИКА	12	240.
7. ХИМИЯ	24	432.
8. БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ (раздел Реферативного журнала «Химия»)	24	108.
СЕРИИ, ВЫПУСКАЕМЫЕ ОТРАСЛЕВЫМИ ИЗДАТЕЛЬСТВАМИ		
1. АВТОМАТИКА, РАДИОТЕХНИКА, ЭЛЕКТРОНИКА ЭЛЕКТРОТЕХНИКА (выходит в Энергоиздате)	12	240.
2. ГЕОЛОГИЯ (выходит в Госгеолтехиздате)	12	216.
3. МАШИНОСТРОЕНИЕ (выходит в Машгизе)	24	384.
4. МЕТАЛЛУРГИЯ (выходит в Металлургиздате)	12	204.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛАМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, ПОЧТАЛЬОНАМИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ «СОЮЗПЕЧАТИ» НА ФАБРИКАХ И ЗАВОДАХ, В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ, УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ, И УЧРЕЖДЕНИЯХ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА»: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., Д. 23.